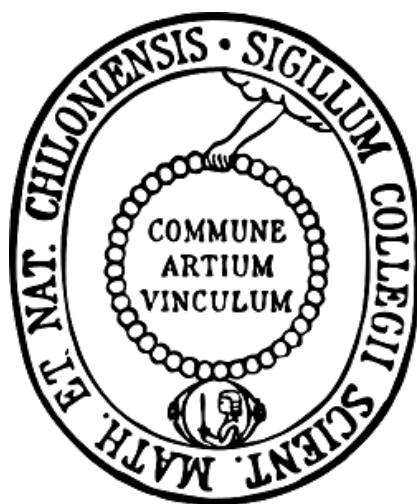


**Funktionalisierung und Modifizierung anorganisch-  
organischer Hybridverbindungen auf Basis von ZIF-8  
und Cr-MIL-101**



Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades  
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät  
der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel

vorgelegt von  
**Stephan Bernt**

Kiel 2012



Referent:	Prof. Dr. N. Stock
Korreferent:	Prof. Dr. W. Bensch
Tag der mündlichen Prüfung:	21. Mai 2012
Zum Druck genehmigt:	21. Mai. 2012

gez. Prof. Dr. L. Kipp, Dekan





Die vorliegende Arbeit wurde unter Anleitung von  
Prof. Dr. Norbert Stock  
am Institut für Anorganische Chemie  
der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel  
in der Zeit von Juni 2008 bis April 2012 angefertigt.



*„Die Wissenschaft fängt eigentlich erst da an, interessant zu werden, wo sie aufhört“*  
- Justus von Liebig



## Danksagung

Herrn Prof. Dr. Norbert Stock danke ich an dieser Stelle für die überaus interessante, wenn auch fordernde Themenstellung sowie für die ständige Diskussions- und Hilfsbereitschaft. Durch ein großes Maß an Freiheit war es mir möglich, viele eigene, themenbezogene Ideen zu verfolgen.

Dem Arbeitskreis Stock danke ich für die letzten viereinhalb tollen Jahre, die ich während meiner Diplom- und Doktorarbeit dort verbringen durfte. Es fand sich immer jemand, mit dem man abseits des Alltags reden konnte.

Mein ganz besonderer Dank gilt meinen „Kolloidlabor“-Kollegen Sönke Ziesmer und Corinna Schmidt für die tolle Atmosphäre im Labor und die sofortige Integration in den Arbeitskreis. Des Weiteren danke ich Sonja Broszat für die lustige Atmosphäre in der „neuen AC/PC/TC“ und der ständigen Diskussionsbereitschaft über die Eigenheiten der Gruppendynamik. Alexander Broja danke ich für die leider viel zu kurze Bereicherung unseres Labors. Trotz der kurzen Zeit konnte ich in sehr kurzer Zeit sehr viel über die Botanik von Chili-Pflanzen lernen.

Klaus Beneke danke ich für die ständige Versorgung mit historischen Anekdoten und für zahlreiche überaus interessante historische Diskussionen, welche tief in die Entwicklung der modernen Chemie blicken ließen. Vielleicht sollten wir uns alle etwas von Emil Fischer anschauen?

Ein ganz spezieller Dank geht an die spektroskopische Abteilung der anorganischen Chemie für das Messen zahlreicher (und das ist untertrieben) meiner Proben. Der NMR-spektroskopischen Abteilung der organischen Chemie danke ich für die „Überstunden“, die aufgrund der Instabilität meiner Proben gemacht werden mussten – Ihr habt wesentlich zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen.

Jens „Äääck“ Eckelmann, Arne Stademann, Chrissie Rutz, Hajo Meyer danke ich für viele tolle kulinarische Grillfeuerwerke in der Sonne, aber auch im Regen, in 34 cm Schnee und bei -16.7 °C. Nur mit Euch lebt der Grillgeist – egal bei welchem Wetter.

Mathias Wiechen möchte ich für die ständige Hilfsbereitschaft beim Rendern der Grafiken danken, für einige Döschen Bier sowie für das Korrekturlesen dieser Arbeit. Helge Reinsch danke ich für die ständige Diskussionsbereitschaft über knifflige Adsorptionsthemen sowie auch für das Korrekturlesen dieser Arbeit.

Meiner Freundin Sandra danke ich nicht nur für das Korrekturlesen dieser Arbeit sondern auch für die bedingungslose Unterstützung, das „Rücken-freihalten“ und das Philosophieren über die Bürokratieseiten der Universität. Meiner Familie danke ich für die tolle Unterstützung während meiner Uni-Zeit. Ihr alle habt immer an mich geglaubt.

Vielen Dank!

# Abkürzungsverzeichnis

Abb.	Abbildung
BET	Brunauer, Emmet, Teller
CAU	Christian-Albrechts-Universität
CHNS	Elementaranalyse (CHNS-Analyse)
CP	Cross-polarization
DMF	<i>N,N</i> -Dimethylformamid
DTA	Differenzthermoanalyse
EDX	Energiedispersive Röntgenfluoreszenz
Eu(hfc) <sub>3</sub>	Europium(III)tris[3-(heptafluorpropylhydroxymethylen)- <i>d</i> -campherat]
FID	Free induction decay
Fmoc	Fluorenylmethoxycarbonyl
FT	Fourier-Transformation
IR	Infrarot
IRMOF	Isoreticular MOF
LSR	Lanthanoid Shiftreagenz
MAS	Magic angle spinning
MIL	Matériau Institut Lavoisier
MOF	Metal-Organic Framework
MS	Massenspektrometrie
MW	Mikrowelle
NMR	Nuclear magnetic resonance
PSM	Post-synthetische Modifizierung
REM	Rasterelektronenmikroskopie
SEM	Scanning electron microscopy
SOD	Sodalith
TG	Thermogravimetrie
TMS	Tetramethylsilan
UiO	University of Oslo
UMCM	University Michigan crystalline material
US	Ultraschall
Vgl.	Vergleiche
XRPD	X-Ray Powder Diffraction
ZIF	Zeolitic imidazolate framework





# **Funktionalisierung und Modifizierung anorganisch-organischer Hybridverbindungen auf Basis von ZIF-8 und Cr-MIL-101**

Das Thema dieser Arbeit ist die Funktionalisierung und Modifizierung von anorganisch-organischen Hybridverbindungen. Dabei wurden die in der Literatur beschriebenen Varianten des Einsatzes von funktionalisierten Linkern sowie die post-synthetische Modifizierung angewendet. Des Weiteren konnte gezeigt werden, dass sich post-synthetisch modifizierte Cr-MIL-101-Derivate zum Nanocasting und zur chiralen Trennung von Enantiomerengemischen eignen. Zur Synthese der Materialien wurde auf die Hydrothermalsynthese, Hochdurchsatzmethodik (HT-Methodik), Mikrowellensynthese und sonochemische Synthese zurückgegriffen. Zur ausführlichen Charakterisierung der Verbindungen wurden Röntgenpulverdiffraktometrie, Gassorptionsmessungen, IR- und Raman-Spektroskopie, Thermogravimetrie sowie Festkörper- und Lösungs NMR-Spektroskopie durchgeführt.

Der Einsatz funktionalisierter Linkermoleküle führte im ersten Teil der Arbeit zu funktionalisierten anorganisch-organischen Hybridverbindungen. Dazu wurde das photoschaltbare Molekül 2-Phenylazoimidazol synthetisiert und in die neue Verbindung  $[\text{Zn}(\text{C}_3\text{H}_3\text{N}_2)(\text{C}_3\text{H}_2\text{N}_2\text{-N=N-C}_6\text{H}_5)]$  eingebaut. Die zu ZIF-8 isostrukturelle Verbindung zeigt unter Einstrahlung von UV- und sichtbarem Licht ein partiell reversibles Schaltverhalten. Durch Einsatz einfach-funktionalisierter Terephthalsäurederivate wurden neue Cr-MIL-101-Derivate hergestellt. So konnte jeweils das Bromterephthalsäure- und Hydroxyterephthalsäurederivat erhalten werden sowie ein Mischlinker Cr-MIL-101, welches sowohl Amino- als auch Hydroxygruppen enthält.

Der zweite Teil der Arbeit befasst sich mit der post-synthetischen Modifizierung von Cr-MIL-101. Dabei wurden sowohl die anorganische als auch die organische Baueinheit modifiziert. So konnte in einer elektrophilen Aromatensubstitution eine Nitrogruppe eingeführt werden, welche zur Aminogruppe reduziert wurde. Diese wurde mit Ethylisocyanat zum Ethylharnstoffderivat weiter derivatisiert. Post-synthetische Modifizierung an der anorganischen Baueinheit konnte durch Ligandenaustausch an den  $\text{Cr}^{3+}$ -Zentren unter Einsatz von Aminopropyltriethoxysilan erreicht werden.

Potentielle Anwendungsgebiete der post-synthetisch modifizierten Cr-MIL-101-Verbindungen wurden im dritten Teil der Arbeit erschlossen. In einem Nanocasting-Prozess wurde das aminopropyltriethylsilan-funktionalisierte Cr-MIL-101 mit Resorcin infiltriert, welches innerhalb des Porensystems polymerisiert und das gewonnene Komposit pyrolysiert wurde. Es zeigte sich, dass der so erhaltene mikroporöse Kohlenstoff die gekappt-oktaedrische Morphologie der Cr-MIL-101-Kristalle aufweist. Chirale Gruppen ließen sich mittels post-synthetischer Modifizierung in die Gerüststruktur von Cr-MIL-101-NH<sub>2</sub> durch Reaktion mit (*S*)-2-Acetoxybernsteinsäureanhydrid einbringen. Der so gewonnene chirale Cr-MIL-101-AH wurde in Batch-Experimenten zur Trennung von Enantiomeren eingesetzt. Die Quantifizierung der Enantiomere nebeneinander wurde durch Zusatz eines chiralen Lanthanoid-Shiftreagenz durchgeführt. Es zeigte sich, dass die Verbindung in der Lage ist, Racemate von chiralen Sulfoxiden und chiralen Alkoholen zu trennen. So konnte bei dem Trennversuch von *tert*-Butylmethylsulfoxid ein Enantiomerenüberschuss von 31 % erreicht werden.

# Functionalization and modification of inorganic-organic hybrid compounds based on ZIF-8 and Cr-MIL-101

The topic of this work is the functionalization and modification of inorganic-organic hybrid compounds. The use of functionalized linker molecules for MOF syntheses as well as the post-synthetic modification are described. Furthermore, it is shown that the modified Cr-MIL-101 compounds are useful for nanocasting and chiral separation procedures. Materials were prepared by hydrothermal syntheses, high-throughput (HT) syntheses, microwave assisted and ultrasound assisted syntheses. Detailed characterizations were carried out using X-ray powder diffraction, gas sorption measurements, IR and Raman spectroscopy, thermogravimetric measurements as well as solid state and liquid NMR-spectroscopy.

In the first part of the work, functionalized linker molecules were used to obtain functionalized inorganic-organic hybrid compounds. 2-Phenylazoimidazole was synthesized and incorporated into the new compound  $[\text{Zn}_3(\text{C}_3\text{H}_3\text{N}_2)(\text{C}_3\text{H}_2\text{N}_2-\text{N}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_5)]$  which is isostructural to ZIF-8 and crystallizes in a sodalite-type structure. The irradiation of the compound with UV and visible light leads to a partial reversible isomerization behavior. Functionalized Cr-MIL-101 materials were prepared using bromo- or hydroxy-functionalized terephthalic acid derivatives. Bifunctional mixed linker Cr-MIL-101 was also synthesized containing amino- and hydroxy functionalities.

The second part of the work describes the post-synthetic modification of the inorganic building blocks as well as the organic linker molecules of Cr-MIL-101. The nitrated compound was prepared by electrophilic aromatic nitration. Nitro groups were subsequently reduced to amino groups, which in turn were reacted with ethyl isocyanate to obtain the ethyl urea derivative. Post-synthetic modification of the inorganic building blocks was achieved by ligand substitution at the  $\text{Cr}^{3+}$  ions employing aminopropyltriethoxysilane.

Potential applications of the post-synthetic modified compounds were developed in the third part of the work. In a nanocasting process the aminopropyltriethoxysilane functionalized Cr-MIL-101 was infiltrated with resorcinol which was polymerized within the network. The composite was pyrolyzed and produced a microporous carbon that exhibited the same morphology as the initial Cr-MIL-101 crystals. In an alternative approach, chiral groups were introduced into Cr-MIL-101 by reaction of Cr-MIL-101-NH<sub>2</sub> with (*S*)-2-acetoxy succinic anhydride. This yielded chiral Cr-MIL-101-AH, which was employed in a batch experiment for the separation of enantiomers. The ratio of enantiomers was determined by addition of a lanthanoid NMR-shift reagent. It was shown that the chiral MIL-101 material can separate racemic mixtures of chiral sulfoxides and chiral alcohols. In a separation experiment with *tert*-butylmethyloxysulfoxide an enantiomeric excess of 31 % was reached.



# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung .....</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Experimenteller Teil .....</b>	<b>4</b>
2.1	Solvothermalsynthese.....	4
2.2	Hochdurchsatz-Methodik .....	6
2.3	Mikrowellengestützte Synthese .....	7
2.4	Ultraschallgestützte Synthese (Sonochemie).....	9
2.5	Vorbereitung von funktionalisiertem Cr-MIL-101 zur post-synthetischen Modifizierung unter erniedrigtem Druck .....	10
2.6	Vorbereitung von Cr-MIL-101-Proben zur <sup>1</sup> H-NMR-spektroskopischen Messung .....	11
<b>3</b>	<b>Charakterisierungsmethoden zum Nachweis der Funktionalisierung..</b>	<b>13</b>
3.1	Kernspinresonanzspektroskopie (NMR-Spektroskopie).....	14
3.1.1	Chirale Lanthanoid-Shiftreagenzien .....	23
3.2	Einkristallstrukturanalyse und Röntgenpulverdiffraktometrie.....	29
3.3	Sonstige verwendete Analytikmethoden und verwendete Geräte .....	31
<b>4</b>	<b>Modifizierung und Funktionalisierung von MOFs .....</b>	<b>32</b>
4.1	Theoretischer Hintergrund .....	32
4.2	Einsatz komplex-funktionalisierter Linker-Moleküle zur Darstellung eines ZIFs .....	36
4.2.1	[Zn(C <sub>3</sub> H <sub>3</sub> N <sub>2</sub> )(C <sub>3</sub> H <sub>2</sub> N <sub>2</sub> -N=N-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )], a Mixed-Linker ZIF Containing a Photoswitchable Phenylazo Group.....	44
4.3	Einsatz einfach-funktionalisierter Linker-Moleküle zur Darstellung von Cr-MIL-101 .....	51
4.3.1	Hintergrund .....	51
4.3.2	Darstellung neuer Cr-MIL-101-Verbindungen auf Basis einfach-funktionalisierter Linker-Moleküle .....	54
4.4	Post-synthetische Modifizierung .....	81
4.4.1	Direct covalent post-synthetic chemical modification of Cr-MIL-101 using nitrating acid .....	90
4.5	Cr-MIL-101 als Exotemplat zur Darstellung porösen Kohlenstoffs .....	94
4.5.1	Crystal-like microporous hybrid solid nanocast from Cr-MIL-101 .....	98
4.6	Einführung chiraler Gruppen durch PSM von Cr-MIL-101-NH <sub>2</sub> .....	102
4.6.1	Hintergrund .....	102
4.6.2	Einführung chiraler Gruppen in Cr-MIL-101-NH <sub>2</sub> .....	108

4.6.3	Enantiomerentrennung mit Cr-MIL-101-AH .....	115
<b>5</b>	<b>Zusammenfassung.....</b>	<b>124</b>
<b>6</b>	<b>Conclusion .....</b>	<b>136</b>
<b>7</b>	<b>Ausblick .....</b>	<b>146</b>
<b>8</b>	<b>Anhang .....</b>	<b>150</b>
8.1	Anhang 1.....	150
8.2	Anhang 2 .....	163
8.3	Anhang 3 .....	167
8.4	Anhang 4.....	172
<b>9</b>	<b>Literatur.....</b>	<b>177</b>





# I Einleitung

Die Erforschung kristalliner, poröser Materialien hat in den letzten Dekaden einen immer größer werdenden Schwerpunkt in Industrie und Forschung setzen können. Ein Meilenstein in der Entwicklung dieser Substanzen war die Entdeckung der metallorganischen Gerüstverbindungen (engl. **Metal-Organic-Frameworks**, MOFs).<sup>1,2,3,4</sup> MOFs zeichnen sich durch ihren modularen Aufbau aus. Hierbei sind anorganische Baueinheiten, wie beispielsweise isolierte Metallkationen oder auch Metall-Sauerstoff-Cluster über einen organischen Rest (den sogenannten Linker) verknüpft.<sup>5,6</sup> Typischerweise sind die anorganischen Baueinheiten Lewis-Säuren und die organischen Linker Lewis-Basen. Letztere besitzen zumeist Carboxylatgruppen und/oder terminale Stickstoffgruppen mit mindestens einem freien Elektronenpaar zur Koordination. Aufgrund der dreidimensionalen Vernetzung entstehen Hohlräume, die zu einer sehr hohen Porosität der MOFs führen können.

Durch verschiedene Metallionen und/oder -cluster kann die Koordinationsgeometrie eingestellt werden. Durch Wahl entsprechend großer Linker kann der Abstand der anorganischen Einheiten untereinander und damit die Porengröße variiert werden.<sup>7</sup> Letzteres führte, bei gleichbleibender Netzwerkstruktur, sog. isoretikuläre Verbindungen, zu extrem großen Oberflächen.<sup>8,9,10</sup> Jedoch sind der Synthese solcher Strukturen Grenzen gesetzt, da sich ab einer gewissen Hohlraumgröße ein zweites, interpenetrierendes Netzwerk ausbilden kann. Hierbei handelt es sich um zwei oder mehr sich durchdringende Netzwerke, die einen wesentlich kleineren Hohlraum aufweisen als das jeweilige isolierte Netzwerk.<sup>11</sup>

Die Hohlraumstruktur der MOFs macht sie zu idealen Kandidaten für verschiedenste Anwendungen, wie Gasspeicherung /-trennung,<sup>12,13,14,15,16</sup> Flüssigkeitstrennung,<sup>17</sup> Wirkstofffreisetzung (Gastfreisetzung)<sup>18,19,20</sup> und Katalyse<sup>21,22,23,24</sup>. Aber auch andere Anwendungsgebiete wie Sensorik<sup>25</sup> und Ionenaustausch<sup>26</sup> wurden für MOFs erschlossen.

Füllt man die Hohlraumstruktur eines MOFs mit einem Polymer und entfernt anschließend die Gerüststruktur, erhält man einen Abdruck des Netzwerks.<sup>27,28</sup> Dieser Prozess ist als Nanocasting bekannt und liefert zumeist hochporösen Kohlenstoff, welcher durch die nicht komplett entfernten Metallspezies katalytisch-aktive Zentren aufweist.

Aber auch MOFs, die auf externe Stimuli reagieren, sind bekannt.<sup>29</sup> So können durch einen Gastaustausch Änderungen in den Sorptionseigenschaften<sup>30</sup> oder ein Farbwechsel<sup>31</sup> hervorgerufen werden. Durch Belichtung mit UV-Strahlung können reversible Konformationsänderungen von photoschaltbaren Gruppen erfolgen<sup>32,33</sup> oder die Sorptionskapazität gezielt gesteuert werden.<sup>34</sup>

Ein anderer, äußerst intensiv erforschter Aspekt ist die Funktionalisierung von MOFs. Durch Einsatz modifizierter Linker ist es möglich, Funktionalisierungen direkt zu implementieren,<sup>35,36</sup> um z.B. gezielt Wirt-Gast-Wechselwirkungen zu beeinflussen oder die Sorptionseigenschaften einzustellen.<sup>37</sup> Jedoch sind dieser Methodik deutliche Grenzen gesetzt, da (1) sich durch die Wahl eines neuen Linkers der isoretikuläre MOF oftmals nicht mehr bildet, (2) sich der Linker bei den hydrothermalen Reaktionsbedingungen zersetzt oder (3) die neue funktionelle Gruppe an der Koordination der Metallionen beteiligt ist und sich somit keine oder neue Verbindungen bilden.

Der Einbau großer komplexer funktioneller Gruppen in das MOF-Netzwerk lässt sich mittels post-synthetischer Modifizierung (PSM) erreichen.<sup>38,39</sup> Dies kann auf zwei verschiedene Wege erfolgen: durch Koordination einer Lewis-Base an eine (potentiell) ungesättigte Koordinationsstelle der anorganischen Baueinheit<sup>40</sup> oder durch Modifizierung der organischen Baueinheit. So sind elektrophile Aromatensubstitutionen an Phenylringen der Linkermoleküle möglich<sup>41,42</sup> oder die Umsetzung einer vorhandenen einfachen funktionellen Gruppe (-NH<sub>2</sub>, -OH, -SH, etc.) mit einem geeigneten Reaktanden.<sup>43,44</sup> Voraussetzung für die PSM ist die Stabilität der Gerüstverbindung gegenüber den gewählten Reaktionsbedingungen über alle Reaktionsschritte. Zudem müssen ausreichend große Poren und Porenzugänge vorhanden sein, um den Reak-

tanden die Reaktion bzw. die Diffusion zu reaktiven Stellen zu ermöglichen. So kann beispielsweise mittels PSM die Wasserstoffadsorptionskapazität abhängig von der eingebrachten Gruppe verändert werden.<sup>45</sup>

Vielversprechend erscheint die Einbringung von chiralen Gruppen in poröse Netzwerke. Dies kann zum einen durch Verwendung eines chiralen Linkers während der Synthese geschehen.<sup>46</sup> Zum anderen durch post-synthetische Modifizierung, einerseits mittels Koordination eines chiralen Liganden an eine ungesättigte Koordinationsstelle des Metallatoms<sup>47</sup> und andererseits durch post-synthetische Kupplung eines chiralen Reaktanden (wie beispielsweise einer Aminosäure) an einen  $-NH_2$ -funktionalisierten MOF.<sup>48</sup> So konnten homochirale MOFs bislang vielfach in der chiralen Katalyse<sup>49,50</sup> oder zur Trennung von Enantiomeren eingesetzt werden. Durch Einsatz eines chiralen MOFs als stationäre Phase kann eine chirale Trennung mittels Gaschromatographie erfolgen.<sup>51</sup> Im Batch-Verfahren kann eine Enantiomerentrennung mittels Adsorption erfolgen.<sup>49,52</sup>

Ziel dieser Arbeit ist die Darstellung eines funktionalisierten ZIFs und funktionalisierter Cr-MIL-101-Derivate durch Einsatz funktionalisierter Linker. Sowohl ZIFs als auch Cr-MIL-101 zeichnen sich durch ihre herausragende Stabilität und Porosität aus. Des Weiteren soll Cr-MIL-101 für post-synthetische Modifizierungsreaktionen eingesetzt werden. Die so erhaltenen Cr-MIL-101-Derivate sollen in den Bereichen des Nanocastings zur Darstellung mikroporösen Kohlenstoffs und der chiralen Enantiomerentrennung eingesetzt werden.

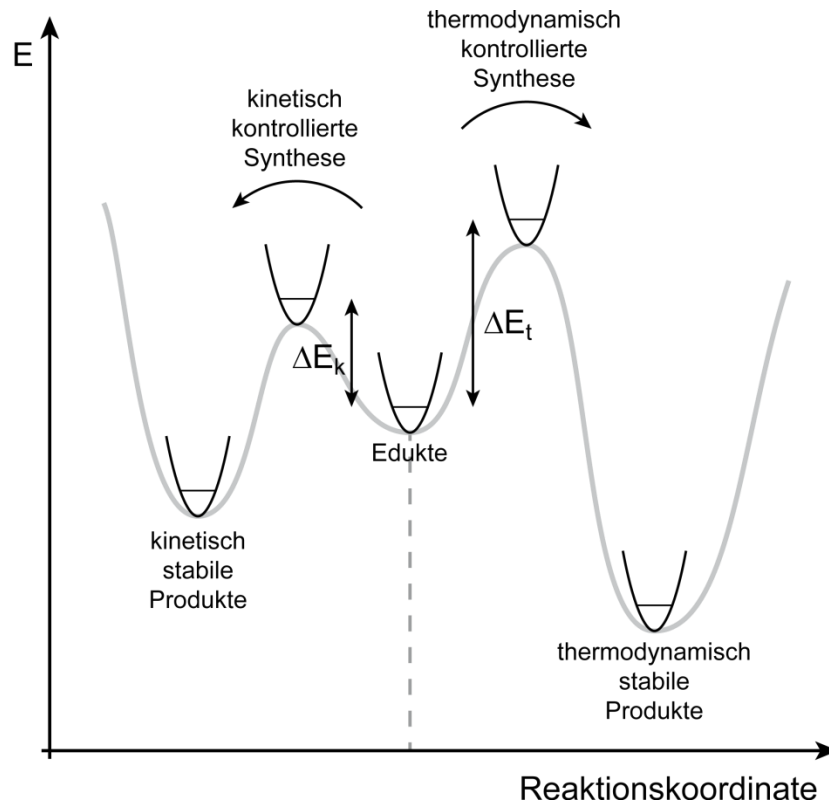
## 2 Experimenteller Teil

Im Folgenden werden zunächst die Methoden beschrieben, die in dieser Arbeit zur Synthese anorganisch-organischen Hybridverbindungen eingesetzt wurden. Es wird auf Grundlagen und Charakteristika der Solvothermalsynthese eingegangen sowie auf die in dieser Arbeitsgruppe entwickelte Hochdurchsatz-Methode (HT-Methode). Des Weiteren wird die Synthese mittels Ultraschall (Sonochemie) und Mikrowellenstrahlung sowie die Arbeitsweise beschrieben, nach der MOFs post-synthetisch modifiziert wurden. Des Weiteren wird die Prozedur erläutert, nach der die Linker-Moleküle aus dem MOF extrahiert werden und  $^1\text{H}$ -NMR-spektroskopisch untersucht werden können.

### 2.1 Solvothermalsynthese

Die in dieser Arbeit hergestellten anorganisch-organischen Hybridverbindungen wurden alle zunächst ausschließlich mittels Solvothermalsynthese hergestellt.<sup>53</sup> Die Reaktionen werden in Lösungsmitteln oberhalb dessen Siedetemperaturen durchgeführt. Handelt es sich bei dem Lösungsmittel um Wasser, spricht man von Hydrothermalsynthese. Solvo- bzw. Hydrothermalsynthesen werden typischerweise bis ca. 200 °C und einem daraus resultierenden Druck von bis zu 30 bar eingesetzt. Oberhalb der Siedetemperatur ändern sich die physikalischen Eigenschaften des Lösungsmittels drastisch.<sup>54,55</sup> So nimmt im Falle des Wassers mit steigender Temperatur nicht nur die Viskosität und damit die Dichte, sondern auch die Oberflächenspannung ab. Zusätzlich erhöht sich die Dielektrizitätskonstante und damit auch die Löslichkeit der Reaktanden. Das Ionenprodukt nimmt bis zu einer gewissen Temperatur ab (danach wieder zu), was zu einer Erhöhung der Protonenkonzentration in Lösung und so zu einer pH-Wert-Erhöhung führt. Da Solvothermalsynthesen im Gegensatz zu klassischen Festkörperreaktionen bei relativ niedriger Temperatur durchgeführt werden, können oft-

mals kinetisch stabile Produkte abgefangen werden. Bei Reaktionen beispielsweise in Salsschmelzen können hingegen zumeist nur thermodynamisch stabile Produkte isoliert werden (Abbildung 2.1.1).



**Abbildung 2.1.1** Darstellung der möglichen Reaktionswege eines Reaktandengemischs in eindimensionaler Richtung für die Hydrothermalsynthese mit Darstellung des Schwingungsgrundzustands bei dem jeweiligen Edukt/Übergangszustand/Produkt. Im Gegensatz zu klassischen Festkörpersynthesen können sowohl kinetisch- als auch thermodynamisch-stabile Produkte erhalten werden. Die Reaktionswege unterscheiden sich in der Höhe der Aktivierungsenergie ( $\Delta E_k$  für kinetisch- und  $\Delta E_t$  für thermodynamisch kontrollierte Reaktionen).

Zudem können verschiedene Lösungsmittel eingesetzt werden, die Einfluss auf die Produktbildung haben. So wird z.B. Ammoniak (Ammonothermalsynthese) zur Darstellung von Nitriden oder anderen Stickstoffverbindungen eingesetzt. Durch Zusatz von Mineralisatoren (Hydroxide, Komplexbildner etc.) wird die Löslichkeit der Reaktanden stark begünstigt bzw. diese in ihrer Reaktivität gesteigert. Solvo- bzw. Hydrothermalsynthesen werden zumeist in Edelstahlautoklaven durchgeführt (Abbildung 2.1.2).



**Abbildung 2.1.2** Edelstahlautoklaven zur solvothermalen Synthese. Links: Autoklavengehäuse; mitte: Verschlussdeckel; rechts: Autoklavendeckel mit Gewinde.

Im Inneren der in dieser Arbeit verwendeten Autoklaven befindet sich ein Tefloneinsatz, in dem die eigentliche Reaktion stattfindet. Teflon ist über weite Bereiche temperatur- und druckstabil. Des Weiteren ist es chemisch relativ inert. Allerdings weist es Mikroporen auf, in die während der Reaktion Reaktanden, Reaktionsprodukte und Lösungsmittelmoleküle diffundieren können. Eine sorgfältige Reinigung ist demzufolge unbedingt notwendig.

## 2.2 Hochdurchsatz-Methodik

Die hier vorgestellte Hochdurchsatzmethode stellt eine effiziente Weiterentwicklung der konventionellen Solvothermalsynthese dar. Sollen verschiedene Parameterräume zur Synthese neuer MOFs untersucht werden, wird es notwendig, den Arbeitsablauf zu parallelisieren, miniaturisieren und zu automatisieren.<sup>56,57</sup> Die konventionelle Solvothermalsynthese stößt schnell an ihre Grenzen, da das Füllvolumen gängiger Autoklaven mit 40 mL sehr groß ist und dadurch große Eduktmengen verwendet werden müssen. Die Hochdurchsatzmethode basiert unter anderem auf einer Verkleinerung des Reaktionsvolumens der konventionellen Solvothermalsynthese (Miniaturisierung). In dieser Arbeitsgruppe werden Multiklaven mit 24 oder 48 Tefloneinsätzen verwendet, mit einem maximalen Füllvolumen von 2 mL (24er Multiklav) oder 300  $\mu$ L

(48er Multiklav). Diese können analog der klassischen Solvothermalsynthese einem kontrollierten Temperaturprogramm ausgesetzt werden.

Die Miniaturisierung des Prozesses erlaubt eine Erforschung eines großen Teils des Parameterraumes mit vergleichsweise wenig Substanz.<sup>58</sup> Die Dosierung der Reaktanden kann manuell oder mit einem Pipettierroboter automatisch erfolgen. Voraussetzung für letzteres ist jedoch die Löslichkeit der Substanzen im verwendeten Lösungsmittel. Nach Durchführung der Synthese kann die entstandene Produktbibliothek von 24 bzw. 48 Reaktionen mit einem Multifiltrierblock isoliert und mittels automatischer Hochdurchsatz-Röntgenbeugung charakterisiert werden. Auch hierfür stehen Probenträger für maximal 48 Proben bereit, so dass die Reihenfolge in jedem Arbeitsschritt gewahrt wird. Nach Auswertung der Daten können Rückschlüsse auf den untersuchten Parameterraum gezogen werden. Die dadurch gewonnenen Erkenntnisse fließen in die Planung des nächsten Hochdurchsatzexperiments mit ein, so dass sich iterativ der Zielverbindung genähert werden kann. Durch Automatisierung und Parallelisierung des Arbeitsablaufs entsteht ein enormer Zeitgewinn im Vergleich zur klassischen Solvothermalsynthese.

## 2.3 Mikrowellengestützte Synthese

Chemische Reaktionen finden meist unter thermischer Aktivierung statt (Abbildung 2.1.1). Die Aktivierungsenergie kann auf verschiedenste Weise zugeführt werden.<sup>59</sup> Normalerweise führt einfaches Erhitzen zum Erfolg, wobei eine Energieübertragung auf das Reaktionsgefäß erfolgt, welches durch Konvektion Energie an die Lösungsmittelmoleküle/Reaktanden weitergibt. Dies kann in einem isothermen Ofen oder Bad erfolgen. Mittels Mikrowellenstrahlung (MW-Strahlung) wird meist selektiv dem Lösungsmittel bzw. den Reaktanden Energie zugeführt. Voraussetzung für eine mikrowellengestützte Synthese ist ein permanentes Dipolmoment der anzuregenden Moleküle, was jedoch bei den meisten Lösungsmitteln gegeben ist.<sup>60</sup> Der große Vorteil MW-

gestützter Reaktion ist die extreme Beschleunigung von Reaktionen. So wurde Fe-MIL-53 in einer Mikrowellenreaktion in zwei Stunden synthetisiert, wohingegen die konventionelle, Hydrothermalsynthese drei Tage in Anspruch nahm.<sup>61</sup> Zudem zeigen MW-gestützte Synthesen teilweise Phasenselektivitäten oder Zugang zu Phasen, die auf hydrothermale Wege bisher nicht zugänglich waren. Dies wurde anhand der Synthese von Molekularsieben gezeigt.<sup>62,63</sup> So konnte mittels mikrowellengestützter Synthese SAPO-5 hergestellt werden, wobei unter hydrothermalen Bedingungen SAPO-34 entstand.

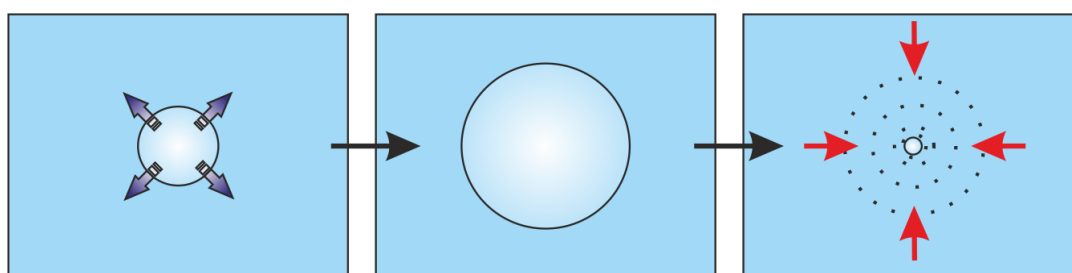
Zur Erklärung der schnellen Reaktions- bzw. Kristallisationszeiten, Phasenselektivitäten und Einfluss auf Morphologie/Größe<sup>64</sup> werden verschiedene Effekte diskutiert. Da ab dem Moment des Synthesestarts die volle Strahlungsleistung zur Verfügung steht, welche das Gemisch durchdringt und gleichmäßig erhitzt, wird die Geschwindigkeit des Aufheizens und damit die Reaktionsgeschwindigkeit beschleunigt. Dadurch werden sowohl Lösungsmittelmoleküle als auch Reaktanden bzw. deren Zwischenstufen durch die MW-Strahlung gleichmäßig erfasst. Allerdings können sich auch kleine *hot-spots* bilden, in denen die Temperatur erhöht und damit auch die Geschwindigkeit der produktbildenden Schritte drastisch beschleunigt sind.<sup>65</sup> Da die Synthesen in abgeschlossenen, druckstabilen Gefäßen stattfinden, ist eine Überhitzung der Reaktion möglich.<sup>60</sup>

Die in dieser Arbeit verwendeten Mikrowellenreaktionen wurden sowohl unter solvothermalen Bedingungen als auch unterhalb des Siedepunkts des Lösungsmittels durchgeführt. Es wurde ein Gerät der Firma Biotage (Initiator Eight) verwendet.



## 2.4 Ultraschallgestützte Synthese (Sonochemie)

Mittels ultraschallgestützter Synthesen ist es möglich, Reaktionszeiten im Vergleich zur konventionellen Solvothermalsynthese und MW-Synthese drastisch zu verkürzen. So konnte die Bildung von Fe-MIL-53 per sonochemischer Reaktion in 35 Minuten beobachtet werden (zum Vergleich: per MW-gestützter Reaktion zwei Stunden, per Hydrothermalsynthese drei Tage).<sup>61</sup> Die Ursache der extrem verkürzten Reaktionszeit ist die akustische Kavitation. Dabei handelt es sich um die spontane Bildung, das Wachstum und das anschließende Kollabieren von Bläschen (Abbildung 2.4.1).<sup>61,66</sup> Durch das Kollabieren können lokale Temperaturen von bis zu 25000 K und durch Ausbildung von Jets Drücke von bis zu 1000 bar entstehen.<sup>67</sup> Zusätzlich entstehen durch schnelle Bildung und Zerfall Temperaturgradienten von bis zu  $10^{10} \text{ K}\cdot\text{s}^{-1}$ .



**Abbildung 2.4.1** Schematische Darstellung der akustischen Kavitation. Zunächst entsteht eine Blase (links), welche mit zunehmender Zeit wächst (mitte) und letztendlich kollabiert (rechts). Durch das Kollabieren entstehen enorm hohe Drücke und Temperaturen, welche zu einer Beschleunigung der Reaktion führen.

Durch den Effekt der akustischen Kavitation können sich die lokalen physikalischen Eigenschaften des eingesetzten Lösungsmittels ändern oder auch überkritisch werden. Daher können ultraschallgestützte Synthesen selbst bei Raumtemperatur durchgeführt werden und man beobachtet auch hier eine Verkürzung von Reaktionszeiten. Zudem können Partikelgrößen durch Variation der Einstrahlungszeit gezielt beeinflusst werden.<sup>68</sup>

Die in dieser Arbeit verwendeten Synthesen fanden bei Raumtemperatur mit einer Sonotrode UP200S der Firma Hielscher-Ultrasound Technology (200 W, 24 kHz) statt.

### 2.5 Vorbereitung von funktionalisiertem Cr-MIL-101 zur post-synthetischen Modifizierung unter erniedrigtem Druck

Eine effektive chemische Modifizierung von MOFs erfordert die einfache Zugänglichkeit der funktionellen Gruppen. Einerseits müssen die Poren groß genug sein, damit die funktionelle Gruppe (bzw. funktionelle Gruppen) sterisch ungehindert ist und andererseits sollten die Fenster zu den Poren eine gewisse Größe aufweisen, damit Reaktanden- und Lösungsmittelmoleküle hindurchdiffundieren können. Soll ein MOF mit einer sterisch anspruchsvollen Substanz umgesetzt werden, deren Größe im Bereich der Fenstergröße des MOFs liegt, so kann es passieren, dass zunächst die funktionellen Gruppen auf der Oberfläche der Partikel reagieren und somit den Poreneingang versperren.<sup>69</sup> Dadurch wird eine Modifizierung der Poren verhindert. Um dem vorzubeugen, wäre es ideal, wenn sich zunächst die Reaktanden innerhalb des MOFs gleichmäßig verteilen und anschließend die nötige Aktivierungsenergie für die Reaktion zugeführt wird. Eine Möglichkeit dies zu realisieren ist die Imprägnierung des zu modifizierenden MOFs mit den Reaktanden unter vermindertem Druck. Hierbei wird zunächst der MOF bei 120 °C bei  $10^{-4}$  mbar evakuiert, um Wasser- oder sonstige Lösungsmittelreste aus den Poren zu entfernen. Für den eigentlichen Imprägnierungsschritt wird der MOF in einer Schlenk-Apparatur einem Ölpumpenvakuum ( $10^{-3}$  mbar) bei Raumtemperatur ausgesetzt und bei Unterdruck die (gelöste) Substanz hinzugespritzt (Abbildung 2.5.1).



**Abbildung 2.5.1** Selbstentwickelte Schlenk-Apparatur zur Vakuumimprägnierung. In das Röhrchen wird der zu modifizierende MOF eingefüllt, welcher einem Vakuum (über Olive+Hahn) ausgesetzt wird. Durch das Septum kann die Substanz eingespritzt werden, mit der der MOF reagieren soll.

Diese wird aufgrund des Kapillareffekts gleichmäßig in dem MOF verteilt. Anders als bei der *incipient-wetness-Methode* wird hier mit einem Lösungsmittelüberschuss gearbeitet. Nach einer Equilibrierungszeit kann der Reaktionsansatz entweder einer klassischen Synthese im Reaktionskolben oder einer Mikrowellenreaktion ausgesetzt werden.

## 2.6 Vorbereitung von Cr-MIL-101-Proben zur $^1\text{H}$ -NMR-spektroskopischen Messung

Zur Untersuchung der in den MOFs eingebauten bzw. funktionalisierten Linker-Molekülen hat sich die  $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie von Lösungen etabliert. Da die meisten MOFs instabil gegenüber sauren oder basischen Milieus sind, können diese in einem geeigneten, deuterierten Lösungsmittel aufgelöst und untersucht werden.<sup>41</sup> Diese Methode bietet sich für alle MOFs an, die keine paramagnetischen Metallzentren besitzen. Dies sind beispielsweise Aluminium, Zirkonium oder Zink.<sup>69</sup> Sollen jedoch Cr-MIL-101 oder dessen Derivate untersucht werden, muss die Probenvorbereitung erweitert werden, da die  $\text{Cr}^{3+}$ -Ionen zu einer extrem-starken Linienverbreiterung im Spektrum führen (siehe Kapitel 3.1). Zunächst muss die Cr-MIL-101-Probe aufgelöst

werden. Aufgrund der Basenlabilität eignet sich ein basisches Milieu mit einem pH-Wert von  $\sim 10$ . Dabei fällt Chrom(III)hydroxid aus, welches abfiltriert wird. Die erhaltene, wässrige Lösung wird mit Salzsäure angesäuert (pH  $\sim 4$ ). Dabei fällt meist der Linker aus, welcher abfiltriert werden und  $^1\text{H}$ -NMR-spektroskopisch untersucht werden kann. Tritt keiner Fällung des Linker auf, ist eine Extraktion mit Diethylether nötig. Die organischen Phasen werden vereinigt, über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der so erhaltene Feststoff kann  $^1\text{H}$ -NMR-spektroskopisch untersucht werden.

### 3 Charakterisierungsmethoden zum Nachweis der Funktionalisierung

Zur Charakterisierung sowie zum Nachweis erfolgreicher Funktionalisierungsreaktionen der in dieser Arbeit synthetisierten Verbindungen wurden die folgenden (spektroskopischen) Methoden angewandt:

- Kernresonanzspektroskopie (NMR-Spektroskopie)
- Einkristallstrukturanalyse und Röntgenpulverdiffraktometrie
- Gassorptionsmessungen
- Infrarot- (IR) und Raman-Spektroskopie
- Elementaranalyse (CHNS-Analyse)
- Massenspektrometrie (MS)
- Rasterelektronenmikroskopie (REM) sowie energiedispersive Röntgenfluoreszenz (EDX) - Analyse

Bei der Kernspinresonanzspektroskopie (NMR-Spektroskopie), die sowohl an Festkörpern (MAS, magic angle spinning, -NMR) als auch in Lösung durchgeführt wurde, handelt es sich um die effektivste Methode zum Nachweis erfolgreich-funktionalisierter Verbindungen. Der Nachweis, dass die Gerüststruktur erhalten bleibt, lässt sich mittels Röntgenpulverdiffraktometrie erbringen. Daher werden diese Methoden im Folgenden ausführlicher beschrieben.

### 3.1 Kernspinresonanzspektroskopie (NMR-Spektroskopie)

Die Kernspinresonanzspektroskopie (engl. **nuclear magnetic resonance**, NMR) zählt zu den wichtigsten Methoden der Strukturaufklärung organischer Moleküle. Außerdem ist eine quantitative Analyse möglich, so dass man beispielsweise im Rahmen kinetischer Messungen Reaktionen verfolgen kann. Die NMR-Spektroskopie bietet zudem die Möglichkeit, mittels verschiedener Pulsprogramme und inhomogener Magnetfelder Diffusionsuntersuchungen durchzuführen. Sie ermöglicht die Analytik von Molekülen die Atome mit einem Kernspin  $\neq 0$  aufweisen.

Voraussetzung für eine NMR-spektroskopische Untersuchung ist das Vorhandensein eines Kernspins  $P$ . Nach der Quantenmechanik ist der Kernspin gequantelt und kann folgende Werte annehmen:

$$P = \sqrt{I(I + 1)} \hbar \quad (3.1)$$

Dabei ist  $\hbar$  das Planck'sche Wirkungsquantum und  $I$  der Drehimpuls oder die Kernspinquantenzahl, welche Werte zwischen 0 und 6 ( $I=0, \frac{1}{2}, 1, \frac{3}{2}, \dots, 6$ ) annehmen kann. In Tabelle 3.1.1 sind Kernspins häufig untersuchter Kerne zusammengefasst.<sup>70</sup>

Mit dem Drehimpuls  $P$  verbunden ist ein magnetisches Moment  $\mu$ . Beide sind verknüpft über das gyromagnetische Verhältnis  $\gamma$ :

$$\mu = \gamma P \quad (3.2)$$

Die Proportionalitätskonstante  $\gamma$  ist stoffspezifisch und bestimmt die Nachweisempfindlichkeit eines Kerns im NMR-Experiment. Je kleiner  $\gamma$ , desto kleiner die Empfindlichkeit im Experiment. Aus den Gleichungen (3.1) und (3.2) lassen sich die Werte für das magnetische Moment bestimmen:

$$\mu = \gamma \sqrt{I(I + 1)} \hbar \quad (3.3)$$

**Tabelle 3.1.1** Übersicht über Kernspin und natürliche Häufigkeit typisch-untersuchter Kern-Isotope in der NMR-Spektroskopie.

Kern-Isotop	Spin $I$	Natürliche Häufigkeit (%)	Gyromagnetisches Verhältnis $\gamma$ ( $10^7$ $\text{rad T}^{-1} \text{s}^{-1}$ )
$^1\text{H}$	$\frac{1}{2}$	99.98	26.75
$^{12}\text{C}$	0	98.9	-
$^{13}\text{C}$	$\frac{1}{2}$	1.108	6.73
$^{14}\text{N}$	1	99.63	1.93
$^{15}\text{N}$	$\frac{1}{2}$	0.37	-2.71
$^{16}\text{O}$	0	99.96	-
$^{17}\text{O}$	$\frac{5}{2}$	0.037	-3.63
$^{19}\text{F}$	$\frac{1}{2}$	100	25.18
$^{29}\text{Si}$	$\frac{1}{2}$	4.70	-5.32
$^{31}\text{P}$	$\frac{1}{2}$	100	10.84

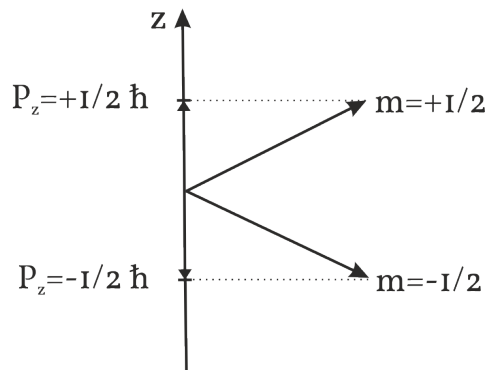
Aus Formel (3.3) wird sofort ersichtlich, dass Kerne mit einem Kernspin von  $I=0$  kein magnetisches Kernmoment haben. Zu diesen gehören unter anderem die Hauptbausteine organischer Moleküle  $^{12}\text{C}$  und  $^{16}\text{O}$  welche damit mittels NMR-Spektroskopie nicht untersucht werden können.

Wird ein Kern mit einem Kernspin und einem damit verknüpften magnetischen Moment in ein externes Magnetfeld (entlang z-Achse) gebracht, so nimmt der Drehimpuls im Raum definierte Orientierungen  $P_z$  entlang der z-Achse im Raum an. Diese sind halb- oder ganzzahlige Vielfache von  $\hbar$ .

$$P_z = m \hbar \quad (3.4)$$

$m$  ist die Magnetquantenzahl und kann Werte von  $-I$  bis  $I$  ( $m = I, I-1, \dots, -I$ ) annehmen. Damit gibt es  $(2I+1)$  verschiedene  $m$ -Werte und Anordnungsmöglichkeiten von Kernspin und magnetischem Moment im Raum. Für einen Kernspin von  $\frac{1}{2}$ , wie zum Bei-

spiel für den  $^1\text{H}$ -Kern ergeben sich dann zwei Orientierungsmöglichkeiten (Abbildung 3.1.1):

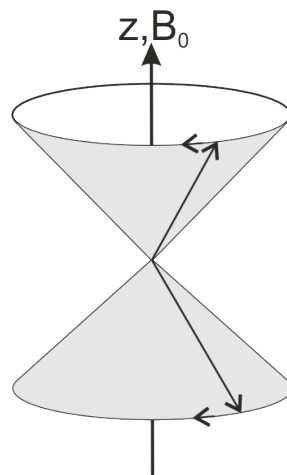


**Abbildung 3.1.1** Orientierungsmöglichkeiten bzw. energetische Aufspaltung des Kernspins für  $I=1/2$  in einem externen Magnetfeld.

Mit den Gleichungen (3.2) und (3.4) ergibt sich für das magnetische Moment entlang der z-Achse:

$$\mu_z = m \gamma \hbar \quad (3.5)$$

Kernspin und das magnetische Moment sind jedoch nicht exakt im Raum ausgerichtet, sondern präzedieren auf zwei möglichen Kegeloberflächen um die z-Achse (Abbildung 3.1.2).



**Abbildung 3.1.2** Präzessionskegel der Kernspins für  $I=1/2$ . Dabei ergeben sich zwei Einstellungsmöglichkeiten des Spins (Pfeil nach oben:  $m=+1/2$ , Pfeil nach unten:  $m=-1/2$ )

Die Präzessionsgeschwindigkeit wird als Larmor-Frequenz  $\nu_L$  (3.6) bezeichnet und ist der magnetischen Flussdichte des extern-angelegten Felds proportional:



$$\nu_L = \left| \frac{\gamma}{2\pi} \right| B_0 \quad (3.6)$$

Aufgrund der Richtungsquantelung sind nur bestimmte Winkel erlaubt. Für den  $^1\text{H}$ -Kern beträgt dieser  $54.44^\circ$ . Auf die Auswirkungen dieses starren Winkels wird hier jedoch nicht weiter eingegangen.

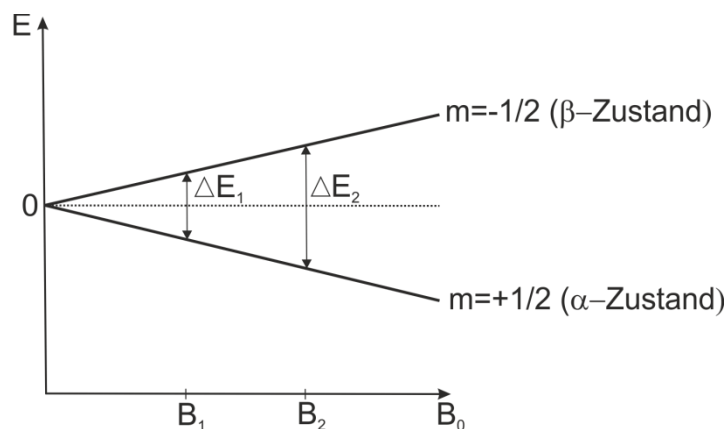
Die Energie eines magnetischen Dipols im externen magnetischen Feld ist abhängig von dessen Flussdichte  $B_0$ :

$$E = -\mu_z B_0 \quad (3.7)$$

Durch die Richtungsquantelung der Kerne ergibt sich mit (3.5) auch eine Quantelung der Energiezustände:

$$E = -m \gamma \hbar B_0 \quad (3.8)$$

Für Kerne mit einem Kernspin von  $\frac{1}{2}$  (wie z.B.  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ; vgl. Tabelle 3.1.1) ergeben sich zwei Werte für  $m$  ( $+1/2$  und  $-1/2$ ) und damit auch zwei Energiezustände. Ist  $m=+1/2$ , steht  $\mu_z$  parallel zur Feldrichtung, ist  $m=-1/2$ , steht  $\mu_z$  antiparallel zur Feldrichtung. Die parallele Anordnung ist die energetisch günstigere und wird durch die Spinfunktion  $\alpha$  (oder nur als  $\alpha$ -Zustand) beschrieben. Die antiparallele Anordnung wird hingegen durch die Spinfunktion  $\beta$  (oder nur als  $\beta$ -Zustand) beschrieben (Abbildung 3.1.3).



**Abbildung 3.1.3** Energieunterschiede zweier Energieniveaus in Abhängigkeit der magnetischen Flussdichte des externen Felds.

Aus der Formel für die Energie (3.8) und Abbildung 3.1.3 wird ersichtlich, dass der Energieunterschied zwischen zwei benachbarten Energieniveaus der magnetischen Flussdichte eines externen magnetischen Felds proportional ist.

Über die genaue Verteilung der Kerne auf die beiden Energieniveaus (in einem  $I=1/2$  System) gibt die Boltzmann-Statistik Auskunft, die die Kerne im energiereicheren Zustand  $N_\beta$  und im energieärmeren Zustand  $N_\alpha$  ins Verhältnis setzt:

$$\frac{N_\beta}{N_\alpha} = e^{-\frac{\Delta E}{k_B T}} \approx 1 - \frac{\Delta E}{k_B T} = 1 - \frac{\gamma \hbar B_0}{k_B T} \quad (3.9)$$

mit der Boltzmann-Konstante  $k_B$  und der absoluten Temperatur  $T$  in Kelvin. Die Besetzung des energieärmeren Niveaus ist höher, jedoch nur im ppm-Bereich.

Im Kernresonanzexperiment werden Übergänge zwischen verschiedenen Energieniveaus induziert. Dies geschieht, wie auch bei allen anderen spektroskopischen Methoden mittels elektromagnetischer Strahlung der Frequenz  $\nu$  (welche der Larmorfrequenz entspricht), deren Energie genau dem Energieunterschied zwischen zwei Energieniveaus entspricht. Dies wird auch als Resonanz bezeichnet. Für die Resonanzbedingung ergibt sich:

$$\nu_L = \nu = \left| \frac{\gamma}{2\pi} \right| B_0 \quad (3.10)$$

Durch Absorption eines Photons kommt es zu einem Übergang in das energiereichere Niveau und einer damit verbundenen Umkehr des Kernspins. Jedoch ist der Abstand zweier Energieniveaus nicht für jeden Kern gleich. Wäre dies gegeben, würde man für einen Kern nur ein Signal messen und die NMR-Spektroskopie würde an Nutzen verlieren. Der Abstand der Energieniveaus ist sehr empfindlich abhängig von der jeweiligen chemischen Umgebung des zu untersuchenden Kerns. So erfahren beispielsweise alle Protonen im Methanmolekül den gleichen Einfluss der Nachbaratome. Die Protonen im Ethanol erfahren nicht den gleichen Einfluss der Nachbaratome, da zwei der Protonen (an C-1) der  $-OH$ -Gruppe näher kommen, als die der Methylgruppe (an C-2).

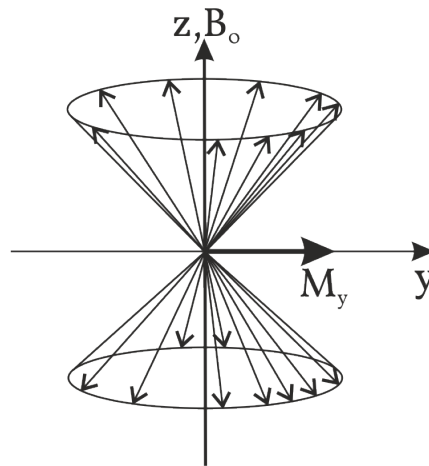
Mittels Cross-Polarisation (CP) ist es möglich, Kerne indirekt anzuregen. So können beispielsweise Protonen angeregt werden, die direkt an ein Stickstoffatom gebunden sind. Diese übertragen ihre Anregungsenergie auf das Stickstoffatom, so dass dieses spektroskopiert werden kann.

Zur Aufnahme von NMR-Spektren gibt es zwei Möglichkeiten: die des CW(continuous wave)-Spektrometers und die des Impuls-Verfahrens. Auf die CW-Methode wird hier nicht weiter eingegangen, da diese Methode heute nicht mehr verwendet wird.

Beim Impulsverfahren werden mittels eines Hochfrequenzpulses geeigneter Länge alle Kerne gleichzeitig angeregt. Der Puls besteht nicht aus einer bestimmten Frequenz, sondern aus einem breiten Frequenzband, so dass alle Kerne einer bestimmten Sorte (beispielsweise Protonen) angeregt werden.

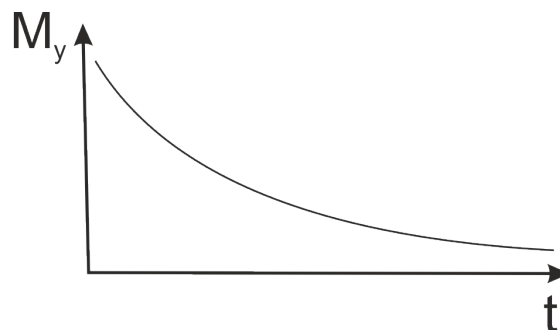
Aus der Lösung der zeitabhängigen Schrödinger-Gleichung für ein Zweiniveausystem ergibt sich, dass bei Einstrahlung elektromagnetischer Strahlung, deren Energie nahe der Resonanzenergie liegt, die Besetzung der beiden Zustände mit fortschreitender Zeit oszilliert. Diese Rabi-Oszillation geschieht mit der Frequenz  $\Omega$ , der Rabi-Frequenz. Handelt es sich um einen  $\pi$ -Puls (auch  $180^\circ$ -Puls genannt), so erfolgt eine Besetzungsinversion. Im Gegensatz zum thermischen Gleichgewicht, welches durch die Boltzmann-Statistik beschrieben wird und eine Besetzungsinversion nicht erlaubt, ist dies hier möglich.

Da sich jedoch die Empfängerspule für NMR-Signale in y-Richtung befindet (die Spins präzedieren um die z-Achse, daher ist in y-Richtung keine Magnetisierung vorhanden), ist ein  $\pi$ -Puls nicht sinnvoll. Wird die Pulslänge jedoch auf  $\pi/2$  (bzw.  $90^\circ$ ) reduziert, präzedieren die Kerndipole nicht mehr statistisch verteilt auf der Oberfläche des Doppelkegels (Abbildung 3.1.4) sondern mit einer Phasenbeziehung. Durch vektorielle Addition der Einzelspins wird eine Magnetisierung in y-Richtung induziert, man spricht von einer Quermagnetisierung:



**Abbildung 3.1.4** Phasenkohärenz der Kernspins. Durch vektorielle Addition der einzelnen Komponenten ergibt sich eine Magnetisierung in y-Richtung.

Diese Quermagnetisierung kann nun von den Empfängerspulen registriert werden. Der Zustand ist über die Pulslänge stabil. Wird jedoch das Hochfrequenzfeld abgeschaltet, so klingt die Magnetisierung in y-Richtung mit der Zeit ab (Abbildung 3.1.5) und kehrt durch Relaxation wieder in den Gleichgewichtszustand zurück.

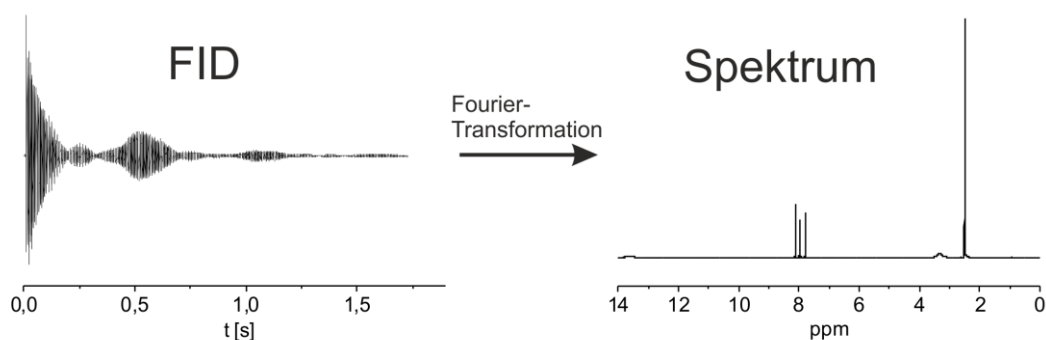


**Abbildung 3.1.5** Abnahme der Quermagnetisierung (Magnetisierung in y-Richtung)  $M_y$  in Abhängigkeit der Zeit  $t$ .

Die Relaxation kann durch zwei verschiedene Prozesse beschrieben werden. Die Spin-Gitter- oder longitudinale Relaxation ( $T_1$ ) beschreibt die Übertragung von Energie der in Phase präzedierenden Kerndipole auf das *Gitter*, wie beispielsweise Lösungsmittelmoleküle oder auch die Gefäßwand. Bei der Spin-Spin- oder transversalen Relaxation ( $T_2$ ) wird durch fluktuierende Magnetfelder Energie von einem Kern auf einen an-

deren übertragen. Durch beide Prozesse geht die durch den  $\pi/2$ -Puls hervorgerufene Phasenbeziehung verloren und die Magnetisierung in y-Richtung nimmt ab.

Mit dem eingestrahlten, breitbandigen Hochfrequenzpuls werden alle Kerne einer Sorte (beispielsweise Protonen) angeregt, welche ein Signal in der y-Ebene aussenden. So kommt es zu einer Überlagerung vieler, verschiedener Frequenzen, deren Intensität mit der Zeit (gemäß Abbildung 3.1.5) abnimmt. Dies wird als freier Induktionszerfall (engl. FID, free induction decay) bezeichnet. Durch Fourier-Transformation kann dieses zeitabhängige Signal in ein frequenzabhängiges Signal übersetzt werden und man erhält das gewünschte  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum.



**Abbildung 3.1.6** Freier Induktionszerfall (FID) und das zugehörige, Fourier-transformierte Spektrum.

Zur Referenzierung der aufgenommenen Signale wird ein Standard verwendet, der intern (neben der zu untersuchenden Substanz gelöst) oder extern vorliegen kann. Man misst die Frequenz-Differenzen zwischen den Resonanzsignalen der zu untersuchenden Substanz und einer Referenzsubstanz. Bei der  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR Spektroskopie wird hierfür Tetramethylsilan (TMS) verwendet. Der Vorteil von TMS ist, dass es sich in nahezu jedem organischen Lösungsmittel löst, chemisch inert ist und nicht mit der zu untersuchenden Substanz wechselwirkt. Es besitzt zwölf chemisch äquivalente und stark abgeschirmte Protonen und produziert im Spektrum nur ein einziges scharfes Signal, welches sich eindeutig identifizieren und zur Referenzierung auf null setzen lässt. Verwendet man Lösungsmittel, in denen sich TMS nicht löst, wie beispiels-

weise Wasser, so wird das Wassersignal zur Referenzierung benutzt. Typische chemische Verschiebungen von Lösungsmitteln sind publiziert.<sup>71</sup>

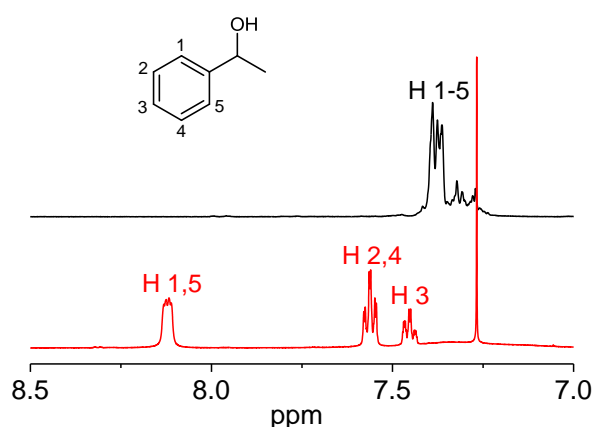
Für Substanzen, die nicht löslich sind (wie z.B. MOFs), bietet sich die Möglichkeit, Festkörper-NMR-Spektren aufzunehmen. Hier gibt es jedoch Effekte, die zu einer erheblichen Linienverbreiterung führen. Die Ursache hierfür sind anisotrope Effekte, wie z.B. die Quadrupolwechselwirkungen zwischen verschiedenen Kernen in der Probe. Während sich diese Wechselwirkungen in Lösung durch Diffusion herausmitteln, ist dies in der Festkörper-NMR-Spektroskopie nicht möglich. Stattdessen wird die Probe mit einer hohen Geschwindigkeit (bis zu 70 kHz) gedreht und die Rotationsachse um  $54.74^\circ$  (*magic-angle*) bezüglich der externen Magnetfeldrichtung gekippt. Dies führt dazu, dass alle störenden Wechselwirkungen herausgemittelt werden und deren Auswirkungen nicht mehr zu beobachten sind.

Die Linienbreiten sind von verschiedenen Faktoren abhängig. Die Spin-Gitter-Relaxationszeit ( $T_1$ ) ist meist sehr groß (im Bereich von Minuten oder Stunden), wohingegen die Spin-Spin-Relaxationszeit ( $T_2$ ) aufgrund von magnetischen Kopplungseffekten sehr kurz ist (im Bereich von  $10^{-5}$  s). Nach der Heisenberg'schen Unschärferelation führen kurze Relaxationszeiten zu breiten Signalen und umgekehrt, so dass in den meisten Fällen nur  $T_2$  zu den Linienverbreiterungen beiträgt. Paramagnetische Verunreinigungen führen durch verstärkte magnetische Kopplung zu einer stark verkürzten  $T_2$ , so dass diese eine erhebliche Linienverbreiterung verursachen können

### 3.1.1 Chirale Lanthanoid-Shiftreagenzien

Paramagnetische Substanzen verschieben durch magnetische Kopplungsmechanismen die Signale im Spektrum. Dabei ist dieser Effekt ganz empfindlich von der Struktur der zu untersuchenden Substanz und der des chiralen Shiftreagenzes abhängig. Dieser Effekt betrifft jedoch nicht alle Signale gleichermaßen. So werden fast ausschließlich paramagnetische Lanthanoid-Verbindungen eingesetzt, die die Signale nur schwach verbreitern aber trotzdem die Signale verschieben können.<sup>72,73</sup> Alle Protonen der zu untersuchenden Substanz sind schwächer abgeschirmt (entschirmt) und daher zu höheren ppm-Werten (tieffeld-) verschoben.

Zusätzlich können sich überlagernde Signale, die vorher ein Multiplett bildeten, so verschieben, dass diese nun getrennt voneinander erscheinen und die Spektrenauswertung erheblich vereinfacht wird. In Abbildung 3.1.7 ist dargestellt, wie sich die Signale der aromatischen Protonen vor und nach Zugabe des Lanthanoid-Shiftreagenz (LSR) Europium(III)tris[3-(heptafluorpropylhydroxymethylen)-*d*-campherat] (Eu(hfc)<sub>3</sub>) verhalten. Nach Zugabe sind aufgrund der Verschiebung die Signale getrennt beobachtbar.

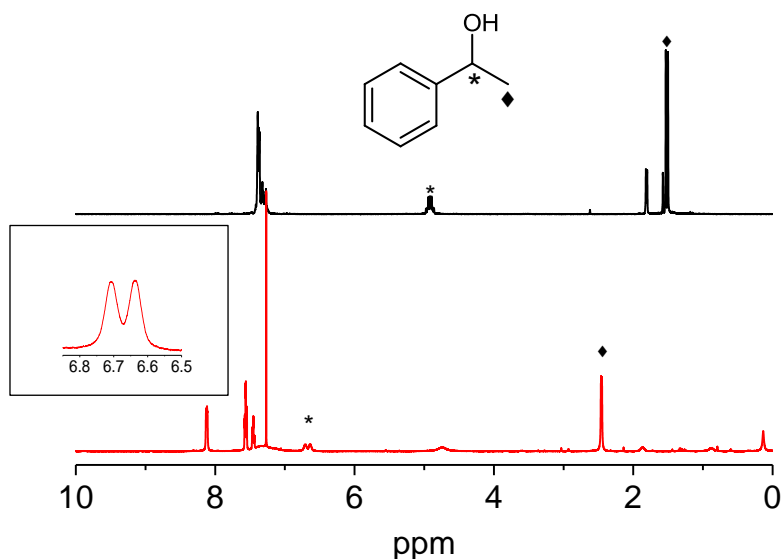


**Abbildung 3.1.7** 500 MHz <sup>1</sup>H-NMR-Spektren von 1-Phenyl-1-ethanol in CDCl<sub>3</sub>. Das obere Spektrum (schwarz) zeigt die Substanz ohne Zugabe des Shiftreagenzes. Das untere Spektrum zeigt die Substanz nach Zugabe des LSR Eu(hfc)<sub>3</sub> im Verhältnis LSR:1-Phenyl-1-ethanol 1:7. Das Signal bei 7.26 ppm lässt sich Chloroform zuordnen.<sup>71</sup>

Im Falle des oben genannten LSR handelt es sich um eine chirale Substanz. Durch den Einsatz chiraler LSR lassen sich Enantiomerengemische  $^1\text{H}$ -spektroskopisch untersuchen. Da Enantiomere aufgrund gleicher physikalischer Eigenschaften normalerweise in der  $^1\text{H}$ -Spektroskopie nicht voneinander zu unterscheiden sind, lässt sich nicht feststellen ob ein einzelnes Enantiomer, Enantiomerenmischungen oder ein Racemat vorliegen. Durch Erzeugung von *kovalenten* Diastereomeren mit enantiomerenreinen Hilfsreagenzien ist die Unterscheidung möglich, da sich die physikalischen Eigenschaften von Diastereomeren unterscheiden. Jedoch sind enantiomerenreine Stoffe in der Regel sehr teuer und sowohl die Präparation als auch die anschließende Reinigung kovalenter Diastereomere aufwändig und zeitintensiv.

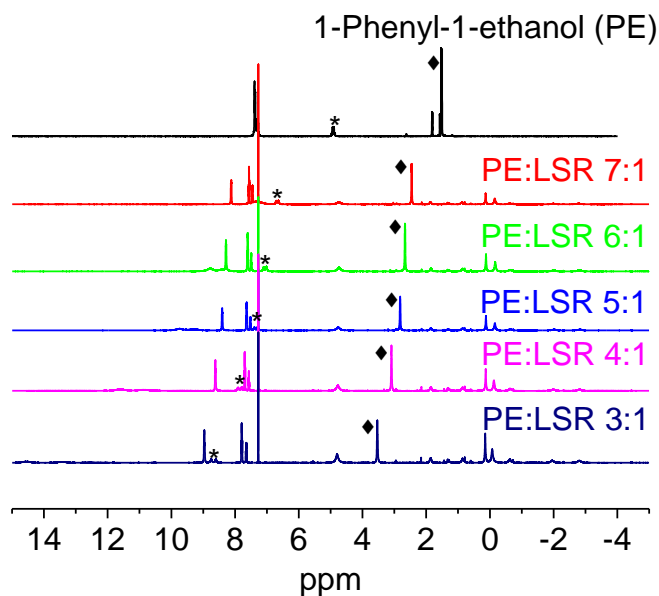
Eine zweite Lösung bietet der Einsatz chiraler Lanthanoid-Komplexe. Mit ihnen lassen sich diastereomere Komplexe bilden, die unterschiedliche Signale im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum zeigen. Die Position der Signale ist wiederum abhängig von der Konzentration des LSR und des gewählten Lösungsmittels.<sup>73</sup> Zusätzlich zur Positionsänderung des Signals zeigt sich im Falle des chiralen Protons (beispielsweise für 1-Phenyl-1-ethanol an C-1) eine Aufspaltung in zwei Signale, die den beiden Enantiomeren zuzuordnen sind (Abbildung 3.1.8). Durch Integration der Signale erhält man das Verhältnis des R-Enantiomers zum S-Enantiomer (in diesem Falle 1:1, es handelt sich also um einen Racemat):





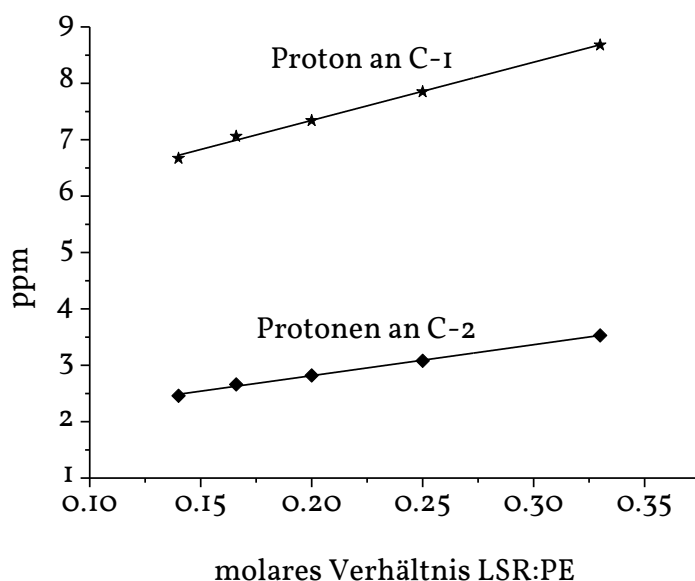
**Abbildung 3.1.8** 500 MHz <sup>1</sup>H-NMR-Spektren von 1-Phenyl-1-ethanol in CDCl<sub>3</sub>. Das obere Spektrum (schwarz) zeigt die Substanz ohne Zugabe des Shiftreagenz. Das Proton am chiralen C-1 ist mit einem Stern markiert, die drei Protonen an der Methylgruppe mit einer Raute. Das untere Spektrum (rot) zeigt die Substanz nach Zugabe des LSR Eu(hfc)<sub>3</sub> im Verhältnis LSR:1-Phenyl-1-ethanol 1:7. Das Signal des Protons am chiralen Zentrum ist nicht nur tieffeldverschoben, sondern zeigt auch eine Aufspaltung in zwei Signale, die jeweils einem Enantiomer entsprechen. Integration der Signale liefert ein Verhältnis von 1:1. Das Signal bei 7.26 ppm lässt sich Chloroform zuordnen.<sup>71</sup>

Da die Position der Signale ganz empfindlich von der Konzentration des zugesetzten Lanthanoid-Shiftreagenz abhängt, muss diese sorgfältig gewählt werden. Es empfiehlt sich, den Verlauf der Signale bei verschiedenen Konzentrationen zu studieren, um abschätzen zu können, welche Konzentration angewendet werden sollte, damit es zu keiner Überlagerung von Signalen kommt. Eine solche Shiftstudie ist in der folgenden Abbildung (Abbildung 3.1.9) am Beispiel des 1-Phenyl-1-ethanols gezeigt:



**Abbildung 3.1.9** 500 MHz  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren von 1-Phenyl-1-ethanol in  $\text{CDCl}_3$ . Mit zunehmender Konzentration von  $\text{Eu}(\text{hfc})_3$  sind die Signale weiter tieffeldverschoben. Dabei ist der Shift des Protons am chiralen Zentrum (C-1) stärker als der Protonen an C-2. Das Signal bei 7.26 ppm lässt sich Chloroform zuordnen.<sup>71</sup>

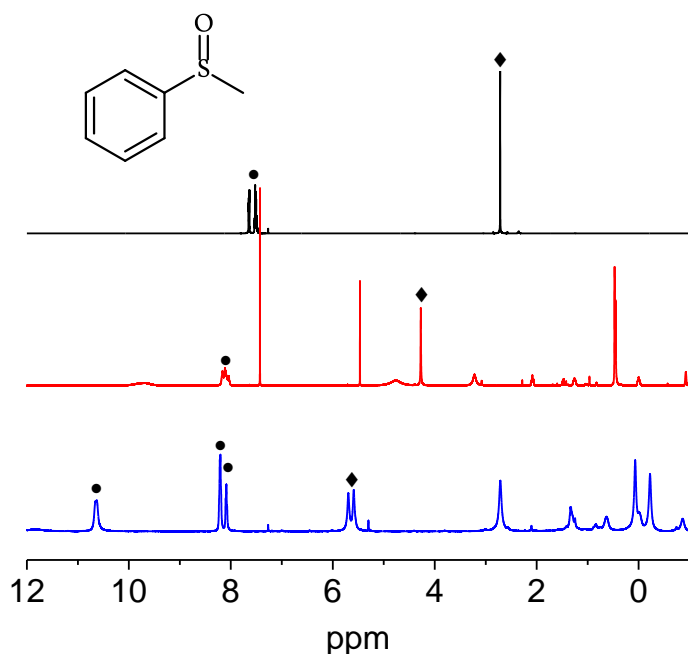
Nimmt die Konzentration des LSR zu, so sind die Signale der zu untersuchenden Substanz immer weiter tieffeldverschoben. Auch hier ist wieder zu beobachten (vgl. Abbildung 3.1.7), dass die Signale der Phenylgruppe auseinandershiften. Dieser Shift ist für jedes Signal proportional zur Menge des LSR, jedoch ist die Proportionalität nicht untereinander gegeben, da jedes Signal anders beeinflusst wird. Trägt man die Verschiebung eines Protons gegen die Menge des eingesetzten LSR auf, so erhält man im Idealfall eine Gerade, die sich für jedes Proton in der Steigung leicht unterscheiden sollte (Abbildung 3.1.10):



**Abbildung 3.1.10** Einfluss der Menge des eingesetzten Lanthanoid-Shiftreagenz auf die chemische Verschiebung. Dargestellt sind die Verschiebungen für das Proton an C-1 und die Protonen der Methylgruppe (an C-2) für 1-Phenyl-1-ethanol.

Durch eine solche Shiftstudie lässt sich abschätzen, wieviel LSR man zusetzen muss, um ein auseinandershiften der Enantiomerensignale zu erhalten.

Im gezeigten Falle des 1-Phenyl-1-ethanols und weiterer chiraler Alkohole ist ein konzentrationsabhängiger Shift der Signale zu beobachten. Sollen chirale Sulfoxide untersucht werden, so sind zwar ganz leichte Verschiebungen (im Bereich weniger 0.1 ppm) erkennbar, jedoch kann keine Trennung der Signale für die Enantiomere beobachtet werden. Jedoch hat das eingesetzte Lösungsmittel einen großen Einfluss auf die Signalverschiebungen. Wird anstatt  $\text{CDCl}_3$  als Lösungsmittel  $\text{CCl}_4$  verwendet und etwas  $\text{CDCl}_3$  zur Referenzierung hinzugegeben, ist ein starker Tieffeldshift, ein auseinandershiften der aromatischen Signale (markiert mit einem Punkt) und der Methylsignale der Enantiomeren (markiert mit einer Raute) zu beobachten (Abbildung 3.1.11).<sup>73</sup>



**Abbildung 3.1.II** 500 MHz lösungsmittelabhängige  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren von Phenylmethyloxid. Das obere Spektrum (schwarz) zeigt Phenylmethyloxid in  $\text{CDCl}_3$ . Das mittlere Spektrum (rot) zeigt Phenylmethyloxid mit Zugabe des chiralen Shiftreagenzes (Verhältnis Sulfoxid zu LSR 3:1) in  $\text{CDCl}_3$ , das untere Spektrum zeigt Phenylmethyloxid mit Zugabe von LSR (Sulfoxid zu LSR 1:3) in  $\text{CDCl}_3 + \text{CCl}_4$  im Verhältnis 1:4.9. Zusätzliche Signale stammen von Chloroform (7.26 ppm) und vom chiralen Shiftreagenz  $\text{Eu}(\text{hfc})_3$ . Das Signal der Methylgruppe ist mit einer Raute gekennzeichnet, die aromatischen Signale mit einem Kreis.

### 3.2 Einkristallstrukturanalyse und Röntgenpulverdiffraktometrie

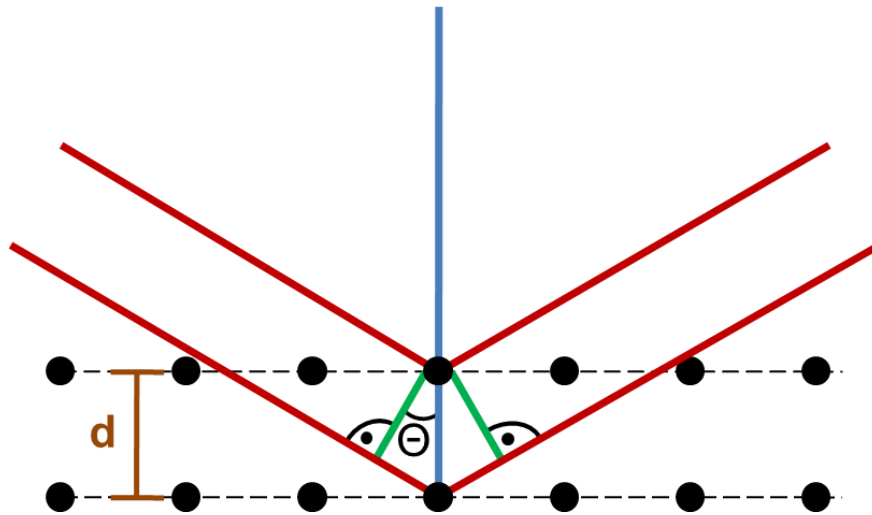
Röntgenographische Messungen werden zur routinemäßigen Untersuchung und Charakterisierung von kristallinen Festkörpern eingesetzt. Anhand der im Experiment gewonnenen Daten lassen sich Rückschlüsse auf die Identität, Phasenreinheit sowie topologische Gegebenheiten (Stress und Kristallitgröße) ziehen.<sup>74,75</sup>

Sowohl bei der Einkristallstrukturanalyse als auch bei der Röntgenpulverdiffraktometrie (XRPD) wird zur Messung der Substanzen monochromatische Röntgenstrahlung benötigt. Diese wird gleichzeitig zum einen durch Abbremsen von beschleunigten Elektronen in einem elektrischen Feld und zum anderen durch Elektronenübergänge in die K-Orbitale in Kernnähe des Anodenmaterials (meist Kupfer oder Molybdän) erzeugt. Zur Selektierung der gewünschten Wellenlänge werden optische Bandpassfilter sowie Einkristallmonochromatoren aus Quarz oder Graphit verwendet.

Röntgenbeugung findet statt, wenn die energiereiche, elektromagnetische Strahlung an fiktiven, äquidistante Netzebenen, die durch die Kristallite gespannt sind, gebeugt wird (vgl. Abbildung 3.2.1). Wie bei der Beugung an einem optischen Gitter tritt neben destruktiver Interferenz auch konstruktive Interferenz auf, wenn die Parameter der Bragg'schen Gleichung (3.11) genügen:

$$n\lambda = 2d \sin\theta \quad (3.11)$$

Dabei sind  $n$  eine natürliche Zahl,  $\lambda$  die Wellenlänge der monochromatischen Röntgenstrahlung,  $\theta$  der Beugungswinkel, bei dem der Reflex beobachtet wird und  $d$  der Netzebenenabstand. Durch Kenntnis der Wellenlänge und des Beugungswinkels lässt sich der Netzebenenabstand für diesen Reflex berechnen.



**Abbildung 3.2.1** Schematische Darstellung der Röntgenbeugung an zwei Netzebenen mit dem Abstand  $d$  unter dem Einfallswinkel (Bragg-Winkel)  $\theta$ . Gemäß der physikalischen Gesetze der Reflexion entspricht dieser dem Ausfallswinkel.

Ist in der zu untersuchenden Probe ein ausreichend großer Einkristall vorhanden (routinemäßig  $100\ \mu\text{m} \cdot 100\ \mu\text{m} \cdot 100\ \mu\text{m}$ ), so kann dieser mittels Einkristallröntgenbeugung vermessen werden. Dabei ist es wichtig, dass der bis zum Ende der Messzeit stabil ist. Instabile Proben können in Glaskapillaren überführt, luftdicht verschlossen und ggf. bei tiefer Temperatur vermessen werden. Durch verschiedene mathematische Prozesse (Indizierung, Raumgruppenbestimmung, Strukturlösung und -verfeinerung) kann aus dem so erhaltenen Beugungsbild die Struktur und somit wichtige Parameter wie Bindungslängen und Bindungswinkel bestimmt werden. Oft jedoch erhält man zu kleine Einkristalle oder kristalline Pulver, weshalb man sich der Röntgenpulverdiffraktometrie bedient.

Hauptanwendungsgebiete der Röntgenpulverdiffraktometrie sind die Phasenidentifikation sowie die Überprüfung der Kristallinität und Phasenreinheit der Probe. Des Weiteren kann beispielsweise aus einem Diffraktogramm mittels der Scherrer-Gleichung die Kristallitgröße berechnet werden.<sup>76</sup> Diese ist jedoch nur bei kleinen Kristalliten ( $< 100\ \text{nm}$ ) anwendbar.

$$D = \frac{K \lambda}{H \cos \theta} \quad (3.12)$$

Dabei ist  $D$  der zu berechnende Durchmesser der Kristallite,  $\lambda$  die Wellenlänge der verwendeten Röntgenstrahlung,  $H$  die Halbwertsbreite des bei  $\theta$  beobachteten Reflexes und  $K$  der dimensionslose Scherrer-Formfaktor.

Während es früher nahezu unmöglich war, die Kristallstruktur aus Pulverbeurungsdaten zu bestimmen, ist in den vergangenen Jahren durch komplexere mathematische Algorithmen und durch Anwendung computergestützter Programme die Strukturlösung aus Pulverdaten – gerade für Substanzen, aus denen sich keine makroskopischen Einkristalle gewinnen lassen – zu einem wertvollen Instrument geworden.

### 3.3 Sonstige verwendete Analytikmethoden und verwendete Geräte

**Tabelle 3.3.1** Übersicht über die verwendeten Messgeräte sowie besondere Hinweise.

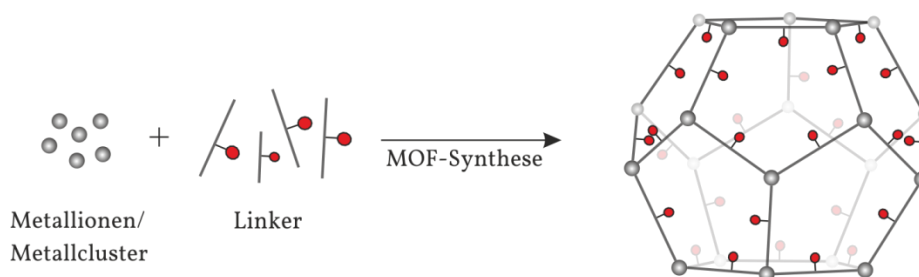
Methode	Hersteller und Gerät	Anmerkungen
NMR-Spektroskopie	Bruker Avance 200, Bruker ARX 300, Bruker DRX 500, Bruker Avance 600	Messungen bei 300 K, in deutierten org. Lösungsmitteln Referenzierung gegen TMS, in $D_2O$ gegen Wasser
Puverdiffraktometrie	STOE HT Stadi-P Kombi	Cu- $K_{\alpha 1}$ Strahlung, <i>image-plate</i> -Detektor, 48er Probenhalter, xy-Tisch
Datensammlung für die Einkristallstrukturanalyse	STOE IPDS I	Mo- $K_{\alpha}$ ( $\lambda=71.073$ pm)
FT-Raman-Spektroskopie	Bruker IFS 66 FRA 106	Messbereich: $0-3300\text{ cm}^{-1}$ , Nd/YAG-Laser (1064 nm)
FT-IR-Spektroskopie	Bruker Alpha FTIR	Diamant ATR-Einheit, Messbereich: $4000-375\text{ cm}^{-1}$
Gasadsorption	BEL Japan Inc. BELSorp <sub>max</sub> , BELSorp-aqua	$N_2$ Sorption bei 77 K; $CO_2$ , $H_2O$ , $CH_4$ Sorption bei 303 K
DTA-TG	Netzsch STA-409CD,	Luft, 3 K/min
CHNS-Analyse	Eurovektor Euro-EA	
SEM/EDX-Analyse	Philips ESEM XL 30	EDAX/EDX Halbleiterdetektor bei 77 K

## 4 Modifizierung und Funktionalisierung von MOFs

### 4.1 Theoretischer Hintergrund

Die Funktionalisierung von MOFs ist in den letzten Jahren verstärkt in den Vordergrund gerückt.<sup>77</sup> Dabei gibt es prinzipiell zwei verschiedene Wege der Funktionalisierung: Die erste Möglichkeit ist die Funktionalisierung der organischen Baueinheit. Durch Einsatz funktionalisierter organischer Linker-Moleküle können sowohl kleine einfache ( $-\text{NH}_2$ ,  $-\text{OH}$ ,  $-\text{SO}_3\text{H}$ ) funktionelle Gruppen, die nach der MOF-Bildung weiter post-synthetisch modifiziert werden können, als auch große komplexe (s.u.) funktionelle Gruppen eingebracht werden.<sup>38,44</sup> Werden unfunktionalisierte Linker-Moleküle zur MOF-Synthese eingesetzt, kann mittels elektrophiler Aromatensubstitution der Phenylring funktionalisiert werden.<sup>41,42</sup> Die zweite Möglichkeit ist der Ligandenaustausch am Metallzentrum wodurch die anorganische Baueinheit funktionalisiert werden kann. Dies kann entweder durch direkte Ligandensubstitution oder durch Koordination an eine ungesättigte Koordinationsstelle geschehen.

Während in den ersten MOF-Materialien verstärkt unfunktionalisierte Linker-Moleküle, wie beispielsweise Terephthalsäure oder 2,6-Naphthalindicarbonsäure zum Einsatz kamen, fiel der Fokus nach und nach auf den Einsatz funktionalisierter Linker-Moleküle (Abbildung 4.1.1).

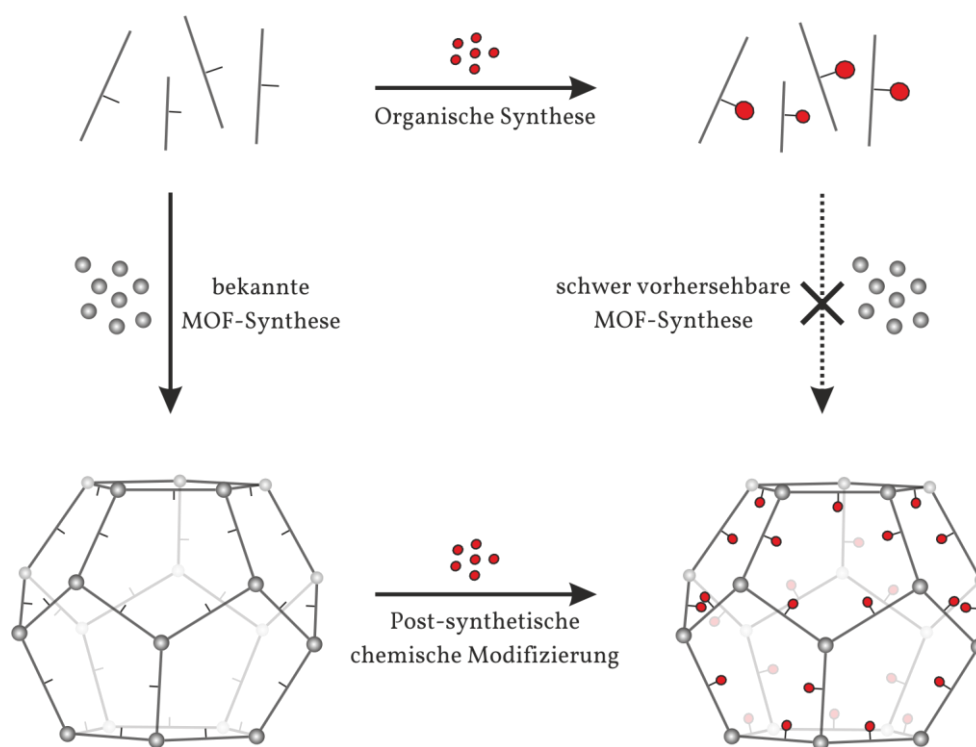


**Abbildung 4.1.1** Schematische Darstellung der Bildung von MOFs mit organisch-funktionalisierten Linkern. Als Kugeln dargestellt sind die Metallatome/Metallsauerstoffcluster, als Stäbchen die Linker-Moleküle mit funktioneller Gruppe (rote Kugel).



Das Atmungsverhalten (engl. breathing-effect) von Fe-MIL-88 (MIL= Matériel Institut Lavoisier) ist ganz empfindlich abhängig von der Größe der funktionellen Gruppe.<sup>78</sup> Dabei bedeutet Atmungsverhalten die eintretende strukturelle Änderung abhängig der adsorbierten Gastmoleküle. Diese kann gering sein und nur in einer leichten Änderung der Gitterparameter resultieren. Jedoch können auch große strukturelle Änderungen auftreten, die zu erheblichen Zellvoluminaunterschieden führen. Dabei besitzt die geschlossene Form des Fe-MIL-88-CH<sub>3</sub> ein Zellvolumen von  $V=1780 \text{  }^3$  und eine berechnete BET-Oberfläche von  $S_{\text{calc}}=140 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ , wobei die offene Form (Gastmoleküle: EtOH) ein Zellvolumen von  $V=3420 \text{  }^3$  und eine BET-Oberfläche von  $S_{\text{calc}}=3000 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$  besitzt.<sup>78</sup> Ab einer gewissen Größe der eingebrachten funktionellen Gruppe, konnte das Atmungsverhalten der Fe-MIL-88-Derivate fast vollständig unterdrückt werden.<sup>78</sup>

Komplexe Linker-Moleküle mit großen funktionellen Gruppen können oft nicht ohne weiteres zur Darstellung von MOFs eingesetzt werden.<sup>44</sup> MOFs werden zumeist unter hydrothermalen/solvothermalen Bedingungen synthetisiert, bei denen die Temperaturen deutlich über dem Siedepunkt des entsprechenden Lösungsmittels liegen. Bei diesen Temperaturen besteht die Möglichkeit, dass sich die Linker-Moleküle zersetzen oder mit dem Lösungsmittel reagieren. Dieser Prozess ist schwer vorhersehbar, so dass MOFs mit unfunktionalisierten Linker-Molekülen und/oder mit *veränderten* Linker-Molekülen entstehen, die Synthese gar nicht möglich ist (Abbildung 4.1.2) oder komplett neu etabliert und optimiert werden muss.<sup>38</sup>



**Abbildung 4.1.2** Schematische Darstellung der MOF Synthesen-Problematik bei der Verwendung funktionalisierte Linker-Moleküle als Edukt. Sollen komplex-funktionalisierter Linker analog einer literaturbekannten Synthese eingesetzt werden, so ist dies oft nicht möglich. Die Lösung des Problems liegt in der post-synthetischen chemischen Modifizierung: Der MOF wird analog der literaturbekannten Synthese (mit einer einfachen funktionellen Gruppe) hergestellt und anschließend post-synthetisch modifiziert, so dass nur auf diesem Wege der komplex-funktionalisierte MOF zugänglich ist.

Sind MOFs mit einfach-funktionalisierten Linker-Molekülen jedoch nicht direkt synthetisch zugänglich, kann auf eine Art Schutzgruppentechnik zurückgegriffen werden.<sup>79</sup> Ein Linker-Molekül mit einer geschützten Aminogruppe konnte so erfolgreich in einer hydrothermalen Reaktion ohne dessen Zersetzung eingesetzt werden. Nach der Synthese wurde die Schutzgruppe entfernt, so dass die freie Aminogruppe erhalten wurde.

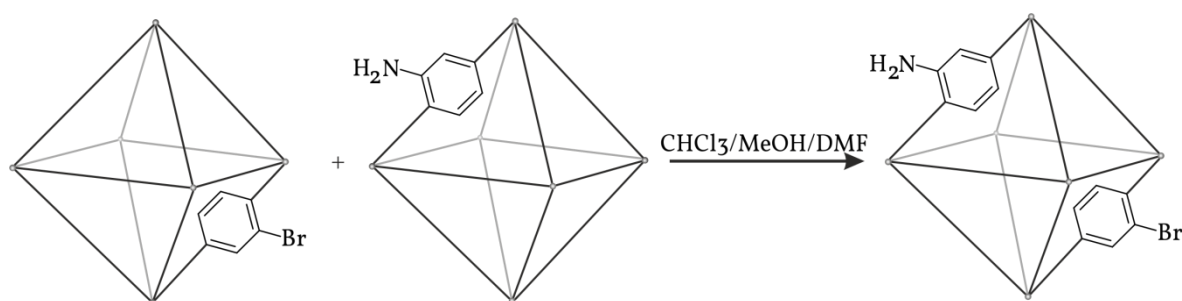
Sind komplex-funktionalisierte MOFs nicht direkt synthetisierbar, so können zunächst einfach-funktionalisierte MOFs hergestellt werden, die in einer post-synthetischen Modifizierung zu komplex-funktionalisierten MOFs derivatisiert werden können.

Verfügt der MOF über zugängliche funktionelle Gruppen, wie Amino- oder Hydroxygruppen, können eine Vielzahl von organischen Reaktionen an diesen durchgeführt werden.<sup>39</sup> Amine reagieren mit Carbonsäurechloriden oder Isocyanaten zu

Amid- bzw. Harnstoffderivaten. Mit (Di-/Tri-)Phosgen können Aminogruppen zu noch reaktiveren Isocyanaten umgesetzt werden.<sup>80</sup> Zudem können chirale Substrate an die Aminogruppe gebunden werden, so dass man einen chiralen MOF erzeugt (vgl. Kapitel 4.5).<sup>48</sup> Hydroxygruppen lassen sich z.B. mit Lithium-*tert*-butanolat deprotonieren, woraus eine drastisch erhöhte Wasserstoffadsorptionskapazität resultiert.<sup>81</sup>

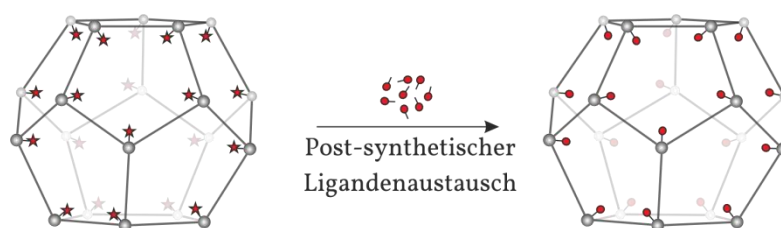
Funktionelle Gruppen sind keine Voraussetzung für post-synthetische Modifizierungsreaktionen. So können selbst am stark desaktivierten Phenylring von Cr-MIL-101 ( $[\text{Cr}_3(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_2(\mu_3\text{-O})(\text{O}_2\text{CC}_6\text{H}_4\text{CO}_2)_3] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ) elektrophile Aromatensubstitutionen durchgeführt werden.<sup>41,42</sup> Aufgrund dessen außerordentlichen Stabilität können diese Reaktionen ohne Zerstörung der Struktur durchgeführt werden. So wurden Nitriersäure (Salpetersäure/Schwefelsäure) oder ein Gemisch aus Trifluormethansulfonsäureanhydrid und Schwefelsäure eingesetzt, um die  $-\text{NO}_2$  ( $[\text{Cr}_3(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_2(\mu_3\text{-O})(\text{O}_2\text{CC}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)\text{CO}_2)_3] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ) bzw.  $-\text{O}-\text{SO}_3\text{H}-$  ( $[\text{Cr}_3(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_2(\mu_3\text{-O})(\text{O}_2\text{CC}_6\text{H}_3(\text{OSO}_3\text{H})\text{CO}_2)_3] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ) funktionalisierten MOFs zu erhalten.

Gemischt-Linker-MOFs konnten durch post-synthetischen Austausch der Linker-Moleküle hergestellt werden (Abbildung 4.1.3).<sup>82</sup> Dabei wurden die zwei isoretikulären-MOFs vom UiO-66-Typ (UiO= University of Oslo) UiO-66- $\text{NH}_2$  und UiO-66-Br eingesetzt. In einer Reaktion bei erhöhter Temperatur tauschten beide Verbindungen Liganden aus, so dass der gemischt-Linker-MOF UiO-66- $\text{NH}_2/\text{Br}$  entstand, welcher mittels dem massenspektrometrischen Verfahren ATOFMS charakterisiert wurde.



**Abbildung 4.1.3** Schematische Darstellung des Linkeraustauschs in UiO-66-Br und UiO-66- $\text{NH}_2$ . Werden die brom- und aminofunktionalisierten UiO-66-Derivate zusammen in Chloroform, Methanol oder DMF bei 55 °C behandelt, beobachtet man im Reaktionsprodukt einen Mischlinker-UiO-66.

Die Funktionalisierung der anorganischen Baueinheit kann mittels Ligandenaustausch erreicht werden. In MOFs, die auf Cr-MIL-101 basieren ( $[\text{Cr}_3(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_2(\mu_3\text{-O})(\text{O}_2\text{CC}_6\text{H}_4\text{CO}_2)_3] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ), sind die Metallatome nicht komplett mit Linker-Molekülen abgesättigt, sondern an die Koordinationsstellen terminale Wassermoleküle koordiniert. Diese lassen sich mittels thermischer Behandlung entfernen oder durch geeignete Lewis-Basen substituieren (Abbildung 4.1.4).<sup>40</sup>



**Abbildung 4.1.4** Schematische Darstellung der post-synthetischen Modifizierung mittels Ligandenaustausch. Metallatome mit austauschbaren Liganden können geeignete, Lewis-basische Liganden koordinieren.

Ethylendiamin konnte an das Metallzentrum von Cr-MIL-101 gebunden werden, nachdem die koordinierten Wassermoleküle durch thermische Behandlung entfernt wurden.<sup>40</sup> Weiterhin wurden Platinionen an das amino-terminierte Ende von Ethylendiamin koordiniert, welche durch Reduktion mit Natriumborhydrid zu katalytisch-aktiven Platinnanopartikeln umgesetzt wurden. Diese waren in der Lage, eine katalytische Aktivität in Knoevenagel-Kondensationsreaktionen zu erbringen.

### 4.2 Einsatz komplex-funktionalisierter Linker-Moleküle zur Darstellung eines ZIFs

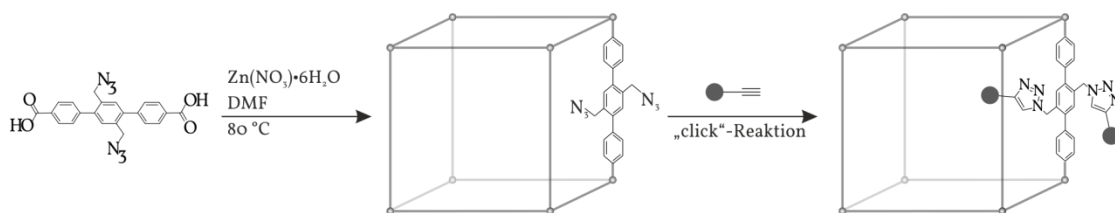
Trotz der zuvor genannten möglichen Problematiken bei der Synthese mit zuvor komplex-funktionalisierten Linker-Molekülen, gibt es einige Literaturbeispiele, in denen diese Vorgehensweise dennoch beschrieben ist.<sup>83,84,85</sup> In diesen Synthesen wurde bei Temperaturen unterhalb des Siedepunkts des eingesetzten Lösungsmittels gearbeitet. Als Lösungsmittel der Wahl haben sich *N,N*-Dimethylformamid (DMF,

Sdp. 153 °C) und *N,N*-Diethylformamid (DEF, Sdp. 178 °C) bei durchschnittlichen Reaktionstemperaturen von 100 °C bewährt.

Der Einsatz von Linker-Molekülen mit speziellen funktionellen Gruppen, die zu weiteren funktionalisierten MOFs umgesetzt werden können, wurde in einigen Arbeiten beschrieben.<sup>83,84</sup> Dabei wurden azid-, alkin- und insbesondere aminofunktionale Linker-Moleküle verwendet. Komplex-funktionale Linker-Moleküle wurden eingesetzt, um zum einen Interpenetration zu vermeiden und zum anderen funktionalisierte MOFs zu erhalten, die auf direktem Wege nicht zugänglich sind.<sup>79</sup>

Werden azid- oder alkinfunktionalisierte Linker-Moleküle eingesetzt, ist die spätere post-synthetische Umsetzung in einer 1,3-dipolare-Huisgen-Cycloaddition (umgangssprachlich als *click*-Chemie bezeichnet) möglich.<sup>86,87</sup> Dabei handelt es sich um die Addition eines Azids ( $-N_3$ ) an eine terminale Dreifachbindung. Mittels dieser milden, Cu(I)-katalysierten Reaktion ist es möglich, nahezu beliebige Moleküle zu koppeln. Diese Reaktionen zeichnen sich durch hohe Ausbeuten und Stereoselektivitäten aus. Zudem werden keine Nebenprodukte produziert. *Weiche* Materialien (z.B. Polymere) können mittels der *click*-Chemie nahezu beliebig funktionalisiert werden.<sup>88</sup> Auch mesoporöses Silica wurde erfolgreich mittels *click*-Chemie funktionalisiert. So wurde SBA-15<sup>89</sup> (SBA= Santa Barbara) mit einem azid-terminierten Alkyl-Triethoxysilan funktionalisiert und mit einem alkin-terminierten Mannosederivat gekoppelt.<sup>90</sup>

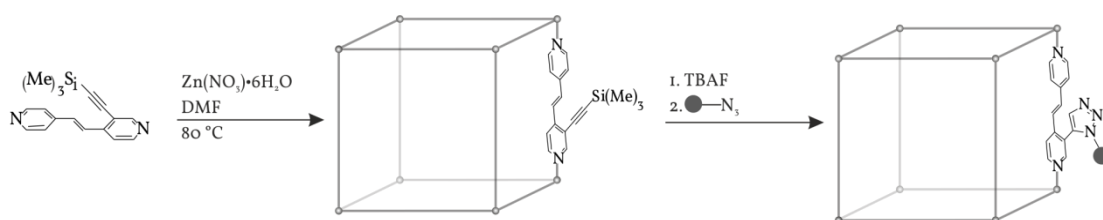
Der Einsatz azid- und alkin-funktionalisierter Linker-Moleküle wurde in einigen Arbeiten in der Literatur beschrieben.<sup>84</sup> So wurde eine azid-funktionale Terphenyldicarbonsäure synthetisiert, die bei 80 °C mit  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  in DMF zu dem funktionalisierten IRMOF-16-Derivat (IRMOF= Isoreticular MOF) reagiert. Die terminalen Azidgruppen wurden in einer Screening-Serie mit Cu(I)-Bromid und verschiedenen Alkinen umgesetzt (Abbildung 4.2.1):



**Abbildung 4.2.1** Synthese eines funktionalisierten, isoretikulären IRMOF-16-Netzwerks mit terminalen Azidgruppen und post-synthetische Modifizierung zum entsprechenden Triazolderivat.<sup>84</sup> Das MOF-Netzwerk ist als Würfel dargestellt und zur Vereinfachung ist nur ein Linker-Molekül gezeigt. Die koordinierenden Carboxylatgruppen sind nicht dargestellt.

Mittels Pulverdiffraktometrie und IR-Spektroskopie wurden der Erhalt der strukturellen Integrität und die erfolgreiche Funktionalisierung nachgewiesen.

Der Einbau terminaler Alkine erlaubt, wie auch bei dem Einbau terminaler Azide, eine post-synthetische Modifizierung mittels *click*-Chemie. Ein trimethylsilyl-geschützter, alkinfunktionalisierter Linker konnte mit Naphthalindicarbonsäure und  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  in DMF bei 80 °C erfolgreich in einer MOF-Synthese eingebaut werden (Abbildung 4.2.2):<sup>91</sup>



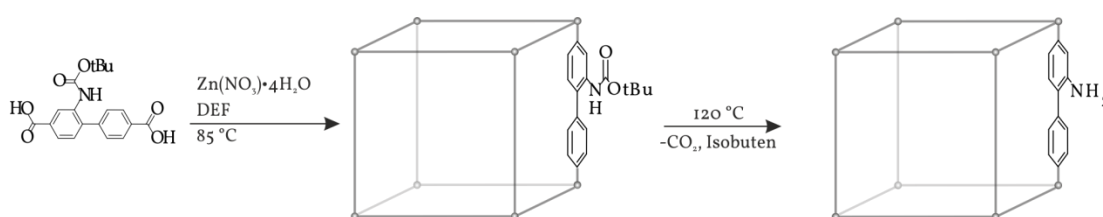
**Abbildung 4.2.2** Synthese eines MOFs mit einer trimethylsilyl-geschützten Dreifachbindung. Nach Entschützen mit Tetrabutylammoniumfluorid (TBAF) kann die Dreifachbindung mit einem Arylazid in einer click-Reaktion umgesetzt werden.<sup>91</sup> Das MOF-Netzwerk ist als Würfel dargestellt und zur Vereinfachung ist nur ein Linker-Molekül gezeigt.

Die Poren sind trotz des Vorliegens zweier interpenetrierender Netzwerke dennoch zugänglich und weisen eine Porosität auf. Durch Entschützen mittels Tetrabutylammoniumfluorid (TBAF) konnte die terminale Dreifachbindung erhalten werden. Diese wurde mit Ethidiumbromidmonoazid in einer *click*-Reaktion umgesetzt. Die erfolgreiche Funktionalisierung wurde mittels Fluoreszenzmikroskopie nachgewiesen.

Durch Einbau des komplexen, Schwefel-funktionalisierten Linker-Moleküls 2-(Methylsulfanylmethyl)biphenyl-4,4'-dicarbonsäure in ein isoretikuläres MOF-5 Netzwerk (Reaktionstemperatur: 100 °C) konnte gezeigt werden, dass die Schwefela-

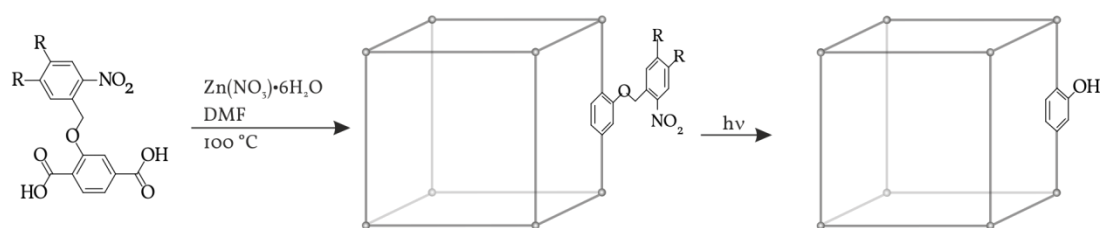
tome auch nach der MOF-Synthese reaktiv sind.<sup>92</sup> Diese wurden mittels Dimethyldioxiran post-synthetisch oxidiert.

Der Einbau von einfachen kleinen funktionellen Gruppen ( $-\text{NH}_2$ ,  $-\text{OH}$ ) ist für post-synthetische Modifizierungsreaktionen von großem Interesse. Jedoch ist bei einigen MOFs die Synthese einer amino- oder hydroxyfunktionalisierten isoretikulären Verbindung nicht möglich. Hier hat sich eine Art Schutzgruppenstrategie bewährt. Um einen aminofunktionalisierten MOF zu erhalten, wurde zunächst die Boc-geschützte (Boc= butoxycarbonyl) 2-NHBoc-4,4'-biphenyl-dicarbonsäure synthetisiert, welche mit  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$  bei  $85^\circ\text{C}$  zu einer MOF-5-isoretikulären Gerüstverbindung umgesetzt werden konnte.<sup>79</sup> Durch Erhitzen auf  $120^\circ\text{C}$  konnte die Boc-Schutzgruppe post-synthetisch entfernt und das amino-funktionalisierte Netzwerk erhalten werden (Abbildung 4.2.3):



**Abbildung 4.2.3** Synthese eines MOFs mit einer Boc-geschützten Aminogruppe zu einem MOF-5 isoretikulären funktionalisierten Netzwerk.<sup>79</sup> Durch Thermolyse kann die Schutzgruppe in gasförmige Produkte überführt und somit entfernt werden. Das MOF-Netzwerk ist als Würfel dargestellt und zur Vereinfachung ist nur ein Linker-Molekül gezeigt. Die koordinierenden Carboxylatgruppen wurden weggelassen.

Eine ähnliche Strategie wurde angewendet, um einen hydroxyfunktionalisierten MOF zu erhalten. Zunächst wurde ein O-geschütztes Linker-Molekül synthetisiert, welches in IRMOF-1 (Reaktionstemperatur:  $100^\circ\text{C}$ )<sup>93</sup> bzw. UMCM-1 (Reaktionstemperatur:  $85^\circ\text{C}$ )<sup>94</sup> (UMCM= University of Michigan crystalline material) eingebaut wurde. Durch photolytische Spaltung der Schutzgruppe, mit Licht der Wellenlänge  $\lambda=365 \text{ nm}$ , konnte der rein hydroxyfunktionalisierte MOF erhalten werden. Eine analoge MOF-Synthese mit reiner Hydroxyterephthalsäure war nicht möglich (Abbildung 4.2.4). Zudem konnte gezeigt werden, dass die spezifische Oberfläche sowie das Mikroporenvolumen nach Entfernung der Schutzgruppe deutlich zunehmen.

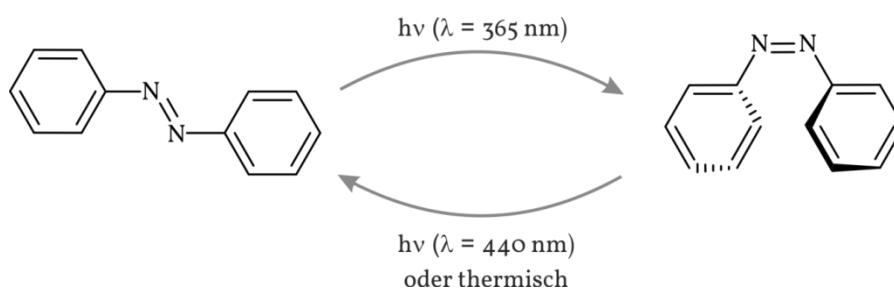


**Abbildung 4.2.4** Schematische Darstellung der Schutzgruppenstrategie zur Einführung einer Hydroxygruppe durch Implementierung einer photolabilen Gruppe und anschließender photolytischer Spaltung.<sup>93</sup> Zur Vereinfachung ist der MOF als Würfel dargestellt und nur ein Linker-Molekül gezeigt.

Die Einstrahlung von energiereicher, elektromagnetischer Strahlung führt nicht immer zur Abspaltung photolabiler Gruppen. So können auch Änderungen der chemischen und physikalischen Eigenschaften auftreten, ohne dass eine Gruppe abgespalten wird. Aromatische Moleküle, die Azogruppen enthalten sind Musterbeispiele für Photoisomerisierungsreaktionen.<sup>95</sup> Die herausragendste Eigenschaft von Azoverbindungen ist die Bildung zweier stabiler Konstitutionsisomere (allgemein bezeichnet als *cis*- und *trans*-Form). Diese entstehen durch Isomerisierung der  $\text{-N=N-}$  Doppelbindung unter Einstrahlung von energiereicher, elektromagnetischer Strahlung (überwiegend im UV-Bereich). Die erste Synthese einer Azoverbindung wurde 1863 durch Martius berichtet,<sup>96</sup> jedoch dauerte es bis 1934, bis die Isomere isoliert werden konnten und bis 1941 zur röntgenographischen Aufklärung der Bindungsverhältnisse.<sup>97</sup> Dabei ist die *trans*-Form die thermodynamisch stabilere und kann mittels UV-Strahlung in die *cis*-Form überführt werden. Diese *trans-cis*-Isomerisierung (oder *schalten*) ist jedoch durch geeignete Substitutionsmuster der Phenylringe auch mittels sichtbaren Lichts möglich.<sup>98</sup> Der Mechanismus hinter der eigentlichen Isomerisierung ist Gegenstand der aktuellen Forschung. Man unterscheidet drei Mechanismen: den Inversionsmechanismus, den Rotationsmechanismus und den *Hula-Twist*-Mechanismus.<sup>99</sup> Welcher Isomerisierungsweg bevorzugt wird, ist empfindlich von der Art der Anregung abhängig. So wird bei der Anregung vom Grundzustand  $\text{S}_0$  in den ersten angeregten Zustand  $\text{S}_1$  ein anderer Mechanismus bevorzugt als bei der Anregung von  $\text{S}_0$  in den zweiten angeregten Zustand  $\text{S}_2$ . Die wohl am meist-untersuchte Azoverbindung ist Azobenzol, welches in der *trans*-Form über zwei Absorptionsmaxima bei



$\lambda_{\text{max}} = 444 \text{ nm}$  ( $n \rightarrow \pi^*$ -Übergang) und bei  $\lambda_{\text{max}} = 316 \text{ nm}$  ( $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergang) verfügt. Die *cis*-Form verfügt ebenfalls über zwei Absorptionsmaxima bei  $\lambda_{\text{max}} = 437 \text{ nm}$  ( $n \rightarrow \pi^*$ -Übergang) und bei  $\lambda_{\text{max}} = 270 \text{ nm}$  ( $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergang). Durch Belichtung mit UV-Licht ( $\lambda = 365 \text{ nm}$ ) kann das *trans*-Isomer in die *cis*-Form überführt werden (Abbildung 4.2.5). Dieser Isomerisierungsprozess lässt sich mittels Ultrakurzzeitspektroskopie beobachten. Mit gewöhnlicher UV/Vis-Spektroskopie lassen sich die Isomere beobachten. Nach der *trans-cis*-Isomerisierung nimmt die  $n \rightarrow \pi^*$ -Bande an Intensität zu, wohingegen die  $\pi \rightarrow \pi^*$ -Bande an Intensität verliert. Durch Erhitzen oder Belichten bei einer Wellenlänge von  $\lambda = 440 \text{ nm}$  lässt sich das Molekül in die *trans*-Form zurückschalten.

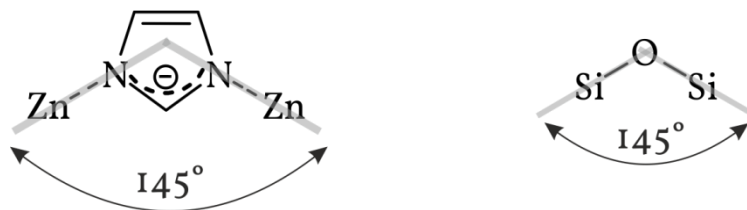


**Abbildung 4.2.5** Photoisomerisierungsprozess von Azobenzol. Durch Einstrahlung von UV-Licht mit einer Wellenlänge von  $365 \text{ nm}$  isomerisiert die Verbindung vom *cis*- in den *trans*-Zustand. Der Umkehrprozess kann mit Belichtung sichtbaren Lichts mit einer Wellenlänge von  $440 \text{ nm}$  erreicht werden, sodass wieder das *trans*-Konformer gebildet wird.

2-Phenylazoimidazol zeigt ähnliche Isomerisierungseigenschaften.<sup>100,101</sup> Ist die 1-*N*-Position protoniert, lässt sich das *cis*-Derivat sowie der Isomerisierungsprozess aufgrund der schnellen Rückisomerisierung nur mittels Ultrakurzzeitspektroskopie beobachten. Stellt man jedoch 1-*N*-Alkylderivate her, so lässt sich das *cis*-Derivat aufgrund der großen Halbwertszeit mittels UV/Vis-Spektroskopie beobachten.

Der Einbau von 2-Phenylazoimidazol in eine anorganisch-organische Hybridverbindung sowie dessen daraus resultierende Isomerisierungseigenschaft wurden bisher nicht untersucht. Wird die 1-*N*-Position nicht alkylsubstituiert sondern an ein Metallion koordiniert, liegt die Fragestellung nahe ob die Koordination einen Effekt auf die Rückisomerisierungsgeschwindigkeit des *cis*-Zustands besitzt. Aufgrund der großen Ähnlichkeit von 2-Phenylazoimidazol zu Linker-Molekülen der ZIFs (ZIF=

zeolitic imidazolate framework), wurde diese MOF-Klasse als Basis für weitergehende Versuche gewählt. ZIFs wurden erstmal von Tian *et al.* im Jahr 2002 publiziert.<sup>102</sup> Diese bestehen aus  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  oder  $\text{Cd}^{2+}$ -Ionen, die von Imidazolatlinker-Molekülen tetraedrisch umgeben sind, welche zwei Metallkationen koordinativ verbrücken.<sup>103,104</sup> Dabei ist der M-Im-M-Winkel ( $\text{M}=\text{M}^{2+}$ ) gleich dem Si-O-Si-Bindungswinkel in Zeolithen (Abbildung 4.2.6).



**Abbildung 4.2.6** Vergleich des Zn-Im-Zn-Bindungswinkels in ZIFs (beispielhaft mit Zn-Ionen) mit dem Si-O-Si-Winkel in Zeolithen (rechts).

Durch Variation der Imidazolat-Linker-Moleküle ist es möglich, eine Vielzahl von porösen, zeolithartigen Verbindungen und sogar topologisch neue zeotype Verbindungen zu erhalten.<sup>105,106</sup> ZIFs zeichnen sich durch ihre außergewöhnlich hohe thermische und chemische Stabilität aus.<sup>107</sup> So zeigen viele ZIFs in der thermogravimetrischen Analyse ein Plateau von 150 °C – 390 °C,<sup>108</sup> einige sind jedoch sogar bis 500 °C stabil.<sup>109</sup> Auch die post-synthetische chemische Modifizierung von ZIFs ist möglich. Durch Reduktion der Aldehydgruppe in ZIF-90 mittels Natriumborhydrid konnte der entsprechende Alkohol erhalten werden.<sup>110</sup> Die Umsetzung mit Ethanolamin führte zum gewünschten Imin und zur fast vollständigen Unterdrückung der Stickstoffadsorptionskapazität durch Versperrung der Poreneingänge. Diese außergewöhnlichen Eigenschaften machen ZIFs zu idealen Kandidaten für Anwendungen in der Gasspeicherung und -trennung.<sup>105,109,111</sup> Neutronenbeugungsexperimente an ZIF-8 und an mit  $\text{D}_2$ -beladenen ZIF-8 belegen, dass das Linker-Molekül und dessen Funktionalisierung maßgeblich für die Wasserstoffadsorptionskapazität verantwortlich sind.<sup>112</sup>

Während sich ZIF-8 schon bei Raumtemperatur bildet,<sup>113</sup> werden der Großteil anderer ZIFs erst bei erhöhter Temperatur ( $\geq 80$  °C in DMF oder MeOH) erhalten. Jedoch können ZIFs auch mechanochemisch bei Raumtemperatur mit und ohne Lö-

sungsmittel synthetisiert werden, ionothermal<sup>114</sup> oder mittels Lösungsmittelgasphasendiffusion.<sup>115</sup>

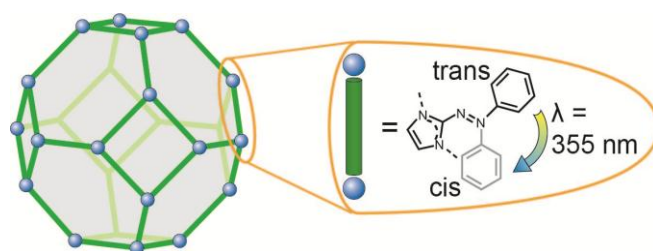
Diese milden Synthesebedingungen machen ZIFs zu idealen Kandidaten für den Einsatz komplex-funktionalisierter Linker-Moleküle, wie dem 2-Phenylazoimidazol. Einige MOFs, die Azogruppen enthalten, sind literaturbekannt,<sup>114,116,117,118</sup> jedoch zeigen nur wenige Verbindungen reversible trans-cis Isomerisierung.<sup>32,33,34,119</sup>

In der nachfolgenden Arbeit wurde die Hochdurchsatzmethodik zur systematischen Untersuchung des Systems 2-Phenylazoimidazol / Imidazol /  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  / DMF eingesetzt, um einen ZIF zu erhalten, welcher über Azo-funktionalitäten verfügt.

### 4.2.1 $[\text{Zn}(\text{C}_3\text{H}_3\text{N}_2)(\text{C}_3\text{H}_2\text{N}_2\text{-N=N-C}_6\text{H}_5)]$ , a Mixed-Linker ZIF Containing a Photoswitchable Phenylazo Group

S. Bernt, M. Feyand, A. Modrow, J. Wack, J. Senker, N. Stock, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2011**, 5378-5383.

Die systematische Hochdurchsatzuntersuchung des Systems 2-Phenylazoimidazol/Imidazol/ $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}/\text{DMF}$  lieferte die neue Verbindung  $[\text{Zn}(\text{C}_3\text{H}_3\text{N}_2)(\text{C}_3\text{H}_2\text{N}_2\text{-N=N-C}_6\text{H}_5)]$  (**1**). **1** ist isostrukturell zu ZIF-8 und kristallisiert in der poröse, zeotypen Sodalith (SOD) – Struktur mit einer BET-Oberfläche von  $S_{\text{BET}}=580 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ . Die Verbindung lässt sich nicht nur mittels konventionellen Erhitzens darstellen, sondern auch sonochemisch sowie in einer mikrowellengestützten Reaktion. Die Einkristallstrukturanalyse zeigte, dass eine statistische Verteilung der Linker-Moleküle über das gesamte Netzwerk vorliegt. Die chemische Zusammensetzung des Netzwerks konnte mittels  $^{13}\text{C}$ - und  $^{15}\text{N}$ -MAS-NMR-Spektroskopie, CHNS-Analyse und Thermogravimetrie bestätigt werden. Ferner wurde der Einbau des Azolinker-Moleküls mit Raman- und IR-Spektroskopie eindeutig bestätigt. Die photochemischen Eigenschaften wurden mittels UV/Vis-Spektroskopie untersucht (Abbildung 4.2.7). Durch Belichtung mit UV-Strahlung ( $\lambda = 355 \text{ nm}$ ) kann die Isomerisierung von *trans* nach *cis* erfolgen.



**Abbildung 4.2.7** Schematische Darstellung der *cis-trans*-Isomerisierung der Phenylazoeinheit.

Die Rückreaktion kann durch Bestrahlung mit sichtbarem Licht ( $\lambda = 525 \text{ nm}$ ) erfolgen. Mehrfache Isomerisierungsversuche zeigten eine partielle Reversibilität des Schaltprozesses. Zusätzliche Informationen sind in Anhang 1 zu finden.

# [Zn(C<sub>3</sub>H<sub>3</sub>N<sub>2</sub>)(C<sub>3</sub>H<sub>2</sub>N<sub>2</sub>–N=N–C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)], a Mixed-Linker ZIF Containing a Photoswitchable Phenylazo Group

Stephan Bernt,<sup>[a]</sup> Mark Feyand,<sup>[a]</sup> Antje Modrow,<sup>[a]</sup> Julia Wack,<sup>[b]</sup> Jürgen Senker,<sup>[b]</sup> and Norbert Stock<sup>\*[a]</sup>

**Keywords:** Metal-organic frameworks / Microporous materials / Structure elucidation / Optical switching / High-throughput methods

We report the synthesis and characterization of the new switchable Zn-based zeolitic imidazolate framework (ZIF) [Zn(Im)(aIm)] (**1**). The high-throughput investigation of the mixed linker system Zn<sup>2+</sup>/imidazole (HIm)/2-phenylazoimidazole (HaIm)/DMF at 85 °C led to **1**, which is isostructural to ZIF-8 and crystallizes in a sodalite (SOD)-type structure. The preparation was also studied with microwave-assisted heating and ultrasound-assisted synthesis. The crystal structure was determined from single-crystal X-ray diffraction data. Although Im<sup>–</sup> and aIm<sup>–</sup> ions are present in a 1:1 molar ratio, no ordering of the 2-phenylazo group was observed. Incorporation of the Im<sup>–</sup> and aIm<sup>–</sup> linkers as an integral part of the

framework structure was confirmed by elemental analysis, <sup>13</sup>C and <sup>15</sup>N MAS NMR, IR and Raman spectroscopy. In addition, the permanent porosity of **1** was demonstrated by N<sub>2</sub> sorption experiments and a specific surface area of *S*<sub>BET</sub> = 580 m<sup>2</sup>g<sup>–1</sup> is observed. The photoswitching properties were investigated by UV/Vis spectroscopy as the *cis* and *trans* isomers exhibit different UV absorption spectra. Switching can be achieved by irradiation with UV light ( $\lambda$  = 355 nm), and back-switching using visible light ( $\lambda$  = 525 nm). Although changes in the UV/Vis spectra are detected, the switching process is only partially reversible.

## Introduction

Metal-organic frameworks (MOFs) have gained increased attention in recent years due to their specific chemical and physical properties, such as pore size distribution, surface properties and chemical functionality.<sup>[1–4]</sup> They constitute a class of porous compounds that bridge the gap between microporous zeolites and ordered mesoporous silica-based materials.<sup>[5]</sup> MOFs are constructed from inorganic building units that are connected by organic linkers.<sup>[6]</sup> The choice of the linker molecule can vary the pore size, chemical functionality and physical properties such as sorption.<sup>[7,8]</sup> Functionality can be introduced directly by using functionalized linkers such as aminoterephthalic acid,<sup>[9,10]</sup> by coordination of guest molecules to unsaturated metal sites<sup>[11]</sup> or by postsynthetic covalent modification.<sup>[12,13]</sup>

Tian et al. have reported a new class of MOFs<sup>[14,15]</sup> called zeolitic imidazolate frameworks (ZIFs).<sup>[16]</sup> These compounds contain Zn<sup>2+</sup> or Co<sup>2+</sup> ions that are tetrahedrally surrounded by imidazolate linkers, which each bridge two

Zn<sup>2+</sup> or Co<sup>2+</sup> ions. By employing imidazolate derivatives or mixtures thereof, various zeolitic topologies with numerous functional groups have been obtained.<sup>[17,18,19]</sup>

One goal in our current studies on MOFs is the introduction of functionality that can be modified by external stimuli. For example, sorption properties can be changed by ion exchange,<sup>[20]</sup> porosity can be switched by guest exchange<sup>[21]</sup> and the opening of pores can be triggered by gas adsorption.<sup>[22]</sup> In addition, guest-induced colour change<sup>[23]</sup> and temperature-induced cooperative spin-crossover behaviour in a 3D coordination polymer have been observed.<sup>[24]</sup> We are interested in the use of photoswitchable organic linker molecules for the synthesis of MOFs and have recently demonstrated the reversible switching of the mixed-linker MOF CAU-5, which contains azophenyl-4,4'-bipyridine and 2,6-naphthalenedicarboxylate ions.<sup>[25]</sup>

Aromatic molecules that contain azo groups, such as azobenzene or arylazoimidazole derivatives, are textbook examples for photoisomerization reactions.<sup>[26,27]</sup> In general the *trans* isomer of azobenzene is the thermodynamically more stable form<sup>[28,29]</sup> and exhibits two distinct absorption maxima. One with a lower intensity at  $\lambda_{\text{max}}$  = 444 nm ( $n \rightarrow \pi^*$  transition) and another at  $\lambda_{\text{max}}$  = 316 nm ( $\pi \rightarrow \pi^*$  transition). The *cis* isomer exhibits an absorption maximum at  $\lambda_{\text{max}}$  = 437 nm ( $n \rightarrow \pi^*$  transition) and the  $\pi \rightarrow \pi^*$  transition is shifted to  $\lambda_{\text{max}}$  = 270 nm. The *trans* isomer can be switched to the *cis* isomer by irradiation with UV light (ca. 365 nm). The switching process is schematically shown in

[a] Institut für Anorganische Chemie, Christian-Albrechts-Universität zu Kiel, Max-Eyth-Straße 2, 24118 Kiel, Germany  
Fax: +49-431-8801774  
E-mail: stock@ac.uni-kiel.de

[b] Anorganische Chemie III, Universität Bayreuth, Universitätsstr. 30, 95447 Bayreuth, Germany

Supporting information for this article is available on the WWW under <http://dx.doi.org/10.1002/ejic.201100789>.

Figure 1. This is clearly visible in the UV/Vis spectra as the intensity of the band at  $\lambda_{\max} = 316$  nm decreases and the intensity of the band at  $\lambda_{\max} = 444$  nm increases. Therefore, both isomers have distinct UV/Vis spectra and can easily be distinguished. The reversible back-switching can be achieved by heating or irradiation (ca. 440 nm).

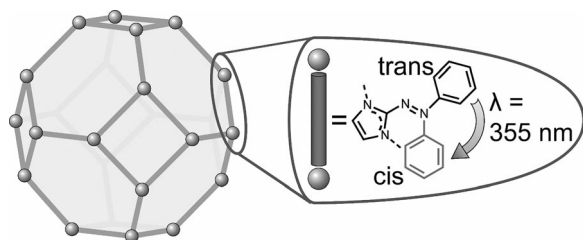


Figure 1. Schematic representation of the switching process.

MOFs containing azo groups are known in the literature.<sup>[25,30,31,32]</sup> In most of these structures the azo groups are an integral part of the linker molecules. Thus, switching is strongly hindered and has not been demonstrated to date. In contrast, reversible switching should be feasible for linker molecules with azo groups that protrude into the pores. The structure of a 1,1'-bis[(2-phenylazo)imidazol-1-yl]methane-based MOF that contains two phenylazo groups was recently published but no switching properties were shown.<sup>[33]</sup>

Here, we present the synthesis and detailed characterization of a switchable mixed-linker ZIF, [Zn(Im)(aIm)] (**1**), which contains imidazolate ( $\text{Im}^-$ ) and 2-phenylazoimidazolate ( $\text{aIm}^-$ ) ions.

## Results and Discussion

The HaIm linker was synthesized from aniline and HIm<sup>[34]</sup> and purified by column chromatography (Figure 2). It was subsequently employed in the high-throughput investigation of the  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}/\text{HIm}/\text{HaIm}/N,N$ -dimethylformamide (DMF) system. High-throughput (HT) methods allow the simultaneous investigation of different reaction parameters in solvothermal syntheses (Figure S1, Supporting Information) and are useful in the discovery of new phases and the subsequent synthesis optimization.<sup>[35]</sup> The discovery library was set up varying the solvent (DMF and methanol) and employing the molar ratios  $\text{Zn}^{2+}/\text{HaIm}/\text{HIm} = 1\text{--}3\text{:}1\text{--}4\text{:}0\text{--}3$  (Figure 3 and Table S2). The reaction products were characterized by X-ray powder diffraction (XRPD) measurements and the results are shown in Figure 3.

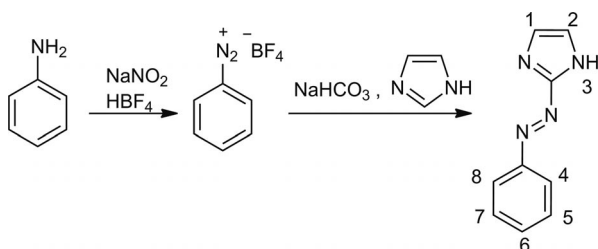


Figure 2. Synthesis of HaIm.

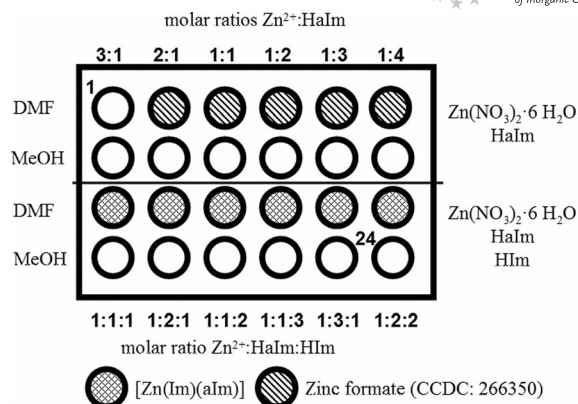


Figure 3. Discovery library of the high-throughput investigation. Empty circles denote clear solutions. The amounts used in each reactor are given in Table S2.

When HaIm was solely employed as the organic linker, reactions in methanol led exclusively to clear solutions, whereas reactions in DMF yielded zinc formate (CCDC-266350),<sup>[36]</sup> which is due to the partial hydrolysis of DMF. The mixed-linker system **1** was obtained with DMF and orange, air-stable single crystals (Figure S3) suitable for crystal structure determination were isolated from the mixture containing  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}/\text{HIm}/\text{HaIm}/\text{DMF}$  in the molar ratio 1:3:1:97.

Compound **1** was also obtained using conventional heating (CH), microwave-assisted (MW) heating or ultrasound (US). The last two methods led to a substantially reduced reaction time (5 min). The three different synthetic methods resulted in phase-pure products. The CH synthesis led to large single crystals, whereas MW and US reactions yielded microcrystalline powders.

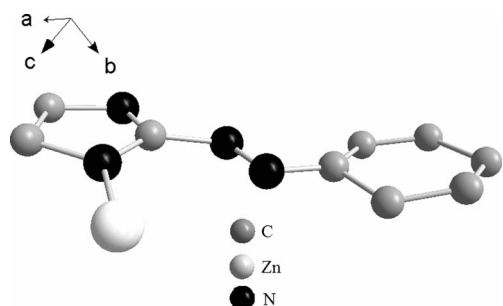
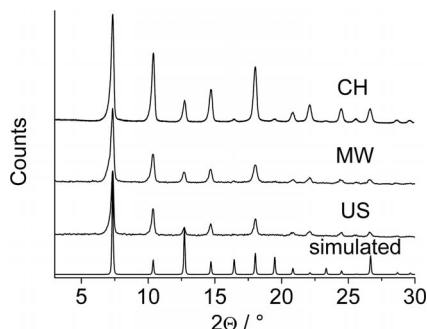
The orange, air stable compound was activated at 200 °C in vacuo for characterization by XRPD, thermogravimetric analysis (TGA), elemental analysis and IR, Raman, UV/Vis and solid-state NMR spectroscopy.

Compound **1** is isostructural to ZIF-8, which crystallizes in a sodalite (SOD)-type framework. The SOD structure has been observed in compounds that contain  $\text{Zn}^{2+}$  or  $\text{Co}^{2+}$  with 2-methyl-, 2-nitroimidazole, imidazole-2-carbaldehyde or benzimidazole (ZIF-7, -8, -9, -65, -67, -90, -91, -92).<sup>[19,37,38]</sup> Two linkers are incorporated in **1**:  $\text{Im}^-$  and  $\text{aIm}^-$ . Based on the single crystal data, no ordering of the phenylazo groups takes place. **1** is isostructural to ZIF-8 and crystallizes in the space group  $I23$ . Thus, we were able to establish the SOD framework as well as the position of the azo group during structure refinement (see experimental section for crystallographic data, Figures 4 and S4).

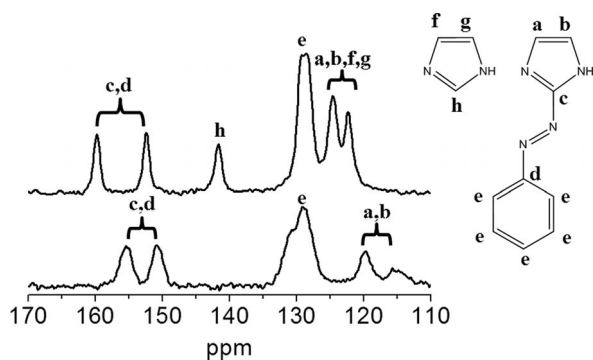
Indexing the XRPD pattern (Figures 5 and S5) unequivocally demonstrated the presence of only one crystalline phase. The lattice parameter [ $a = 17.009(6)$  Å] compares well with results from the single-crystal X-ray diffraction experiment [ $a = 17.023(2)$  Å].

The composition of activated **1** was established by elemental analysis and TGA. The observed and calculated C, H and N values compare well, and the TGA curve shows a

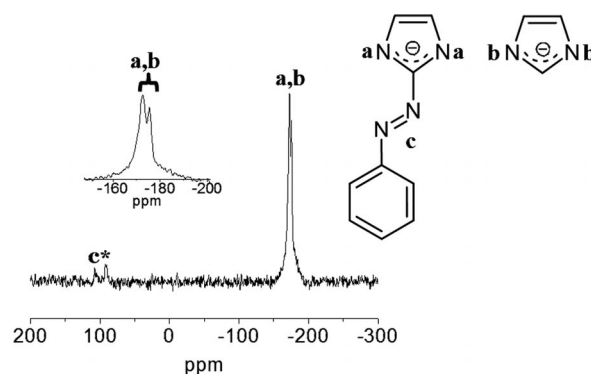
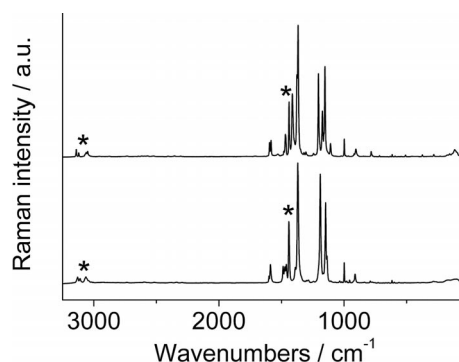


Figure 4. Asymmetric unit of **1**.Figure 5. XRPD patterns of **1** compared to the simulated pattern, which is based on single crystal data.

weight loss of 73.14% for the CH and MW products and 66% for the US product between 340 and 700 °C (calcd. 73.54%) with ZnO as the final decomposition product (Figure S6). The incorporation of the aIm linker as part of the framework was confirmed by solid-state NMR and Raman spectroscopy (Figures 6, 7 and 8). The characteristic  $\text{--N=N--}$  asymmetric vibration band is located at  $1441\text{ cm}^{-1}$  in the Raman spectrum, and characteristic aromatic  $\text{=C--H}$  stretching vibrations are observed between  $3142$  and  $3047\text{ cm}^{-1}$ .

Figure 6.  $^{13}\text{C}$  MAS NMR spectrum of **1** (top) and  $^{13}\text{C}$  CP MAS NMR spectrum of pure HaIm (bottom).

The  $^{13}\text{C}$  cross polarization (CP) magic angle spinning (MAS) NMR spectrum of the HaIm linker (Figure 6, bottom) shows five signals that can be clearly assigned. The signals of **1** can be assigned to both imidazolate linkers (Figures 6, top, and S8). Due to the deprotonation of HaIm and HIm, only two signals for a, b, f and g are observed,

Figure 7.  $^{15}\text{N}$  CP MAS NMR spectrum of **1**. The spinning side-band is marked with an asterisk.Figure 8. Raman spectra of **1** (bottom) and HaIm (top). The  $\text{trans--N=N--}$  vibration of **1** ( $1441\text{ cm}^{-1}$ ) and the aromatic  $\text{=C--H}$  stretching vibrations ( $3142\text{--}3047\text{ cm}^{-1}$ ) of the phenyl ring and the imidazolate ions are marked with asterisks.

which are shifted downfield. Two new signals (h and f, g) for Im $^-$  are present.

The  $^{15}\text{N}$  CP MAS NMR spectrum shows three signals that can be assigned to aIm and Im. The signal at  $107\text{ ppm}$  is due to the nitrogen atoms of the azo group, and those at  $-172$  and  $-175\text{ ppm}$  can be assigned to the nitrogen atoms of the imidazolate ions (Figure 7). A  $^{15}\text{N}$  MAS NMR spectrum of the pure HaIm molecule cannot be recorded due to its very slow spin relaxation.

Although the aIm linker protrudes into the SOD cages, permanent porosity was demonstrated by  $\text{N}_2$  sorption experiments at  $77\text{ K}$  (Figure 9). The  $\text{N}_2$  sorption isotherm of the activated sample (CH,  $200\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $12\text{ h}$ , vacuum) shows a rapid increase at low  $p/p_0$  values followed by a plateau, which is typical of type I isotherms. Evaluating the data with the Brunauer–Emmett–Teller (BET) equation resulted in a specific surface area ( $S_{\text{BET}}$ ) of  $580\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$  with a micro-pore volume ( $V_p$ ) of  $0.26\text{ cm}^3\text{ g}^{-1}$ . The  $\text{N}_2$  sorption isotherms of the MW and US samples show similar behaviour but with slightly lower specific surface areas (US:  $S_{\text{BET}} = 544\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ ,  $V_p = 0.25\text{ cm}^3\text{ g}^{-1}$ ; MW:  $S_{\text{BET}} = 507\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ ,  $V_p = 0.26\text{ cm}^3\text{ g}^{-1}$ ). The specific surface area of **1** is significantly lower than ZIF-8 [ $S_{\text{BET}} = 1030\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ ,  $V_p = 0.49\text{ cm}^3\text{ g}^{-1}$ ] (calculated with PLATON as  $0.54\text{ cm}^3\text{ g}^{-1}$ ), in which a methyl group protrudes into the SOD cages.<sup>[12,32]</sup>

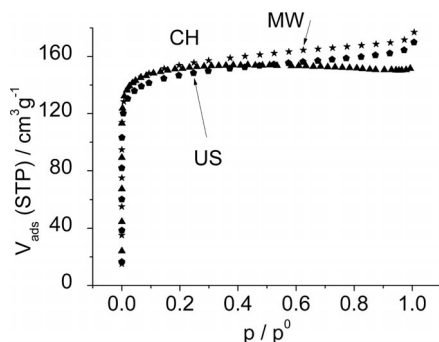


Figure 9.  $N_2$  sorption isotherms of **1** (triangles: CH product, pentagons: US product, stars: MW product).

The switching properties of **1** were investigated using UV/Vis spectroscopy (Figures 10 and S9). Switching the azo groups from *trans* to *cis* configuration was accomplished by UV irradiation (355 nm, 150 W xenon lamp, 1 h). Back-switching was achieved by irradiation with visible light (525 nm, 150 W xenon lamp, 1 h) but not thermally (100 °C in air for 14 h). The switching of HaIm is hard to observe as fast thermal back-switching (*cis* to *trans*) takes place. In contrast, *N*-alkyl-substituted imidazolate derivatives exhibit much lower rate constants.<sup>[24,25]</sup>

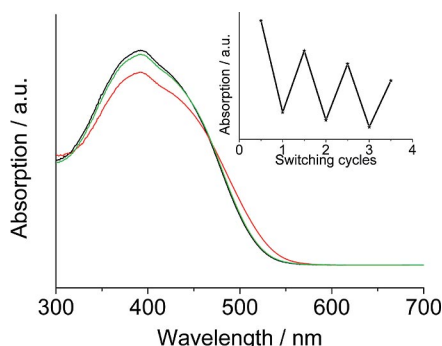


Figure 10. UV/Vis spectra of **1** before irradiation (black line), after irradiation at 355 nm for 1 h (red line) and after irradiation at 525 nm for 1 h (green line). Only one cycle is presented for clarity and more cycles are shown in Figure S9. The reversibility of the switching process (based on the  $\pi \rightarrow \pi^*$  absorption band at 392 nm) is shown in the inset. Every whole number represents a cycle of switching to the *cis* product and back-switching to the *trans* product.

Based on results reported for HaIm,<sup>[28,29]</sup> the bands can be assigned to the  $\pi \rightarrow \pi^*$  (392 nm) and  $n \rightarrow \pi^*$  transitions (450 nm). Upon irradiation with UV light, changes in the intensities of these bands are observed; the intensity of the  $\pi \rightarrow \pi^*$  band decreases, which is accompanied by an increase in the intensity of the  $n \rightarrow \pi^*$  band. Back-switching with visible light leads to an increase in the intensity of the  $\pi \rightarrow \pi^*$  band and a decrease in the intensity of the  $n \rightarrow \pi^*$  band. Although back-switching is not fully reversible, repeated switching and back-switching led to the corresponding changes in the UV/Vis spectra.

The partial reversibility could be due to a photobleaching effect or the steric hinderance of the switching process

(confinement effect). Repeating this procedure led to the observation of the same behaviour. After three switching cycles the initial curve cannot be reached.

## Conclusions

We have synthesized the porous, air-stable ZIF [Zn(Im)(aIm)] (**1**), which contains photoswitchable azophenyl groups. This compound was formed in a solvothermal reaction using a mixed-linker system. X-ray diffraction experiments demonstrated its structural relationship with ZIF-8, and the incorporation of aIm<sup>−</sup> was proven by Raman and solid-state NMR spectroscopy. Although the large phenylazo group protrudes into the cage, **1** shows permanent porosity. UV/Vis switching experiments demonstrated the *cis*→*trans* isomerization and showed partial reversibility of the switching process.

## Experimental Section

**General:** Synthetic procedures for HaIm and **1** and selected spectroscopic data are described in this section. All chemicals were used as obtained, unless stated otherwise.

**2-Phenylazoimidazole (HaIm):**<sup>[34]</sup> A mixture of aniline (10.6 mL, 116 mmol) and tetrafluoroboric acid (57.5 mL, 50%) was cooled to 0 °C. A solution of sodium nitrite in deionized water (18 mL) was slowly added. The precipitate was separated and washed with ethanol and diethyl ether to obtain benzenediazonium tetrafluoroborate (26.7 g).

Imidazole (6.8 g, 100 mmol) was added to a solution of sodium hydrogen carbonate (4.5 g, 53.6 mmol) in deionized water (45 mL). After homogenization of the solution, benzenediazonium tetrafluoroborate (19.2 g, 100 mmol) in deionized water (100 mL) was added. A brown precipitate formed immediately and the mixture was stirred for 30 min and allowed to stand for another 30 min. The precipitate was separated and washed with deionized water. The product was purified by column chromatography on basic aluminium oxide with ethyl acetate (+1% triethylamine) to give HaIm (9.8 g, 57%) as orange needles.  $C_9H_8N_4$  (172.07): calcd. C 62.78, H 4.68, N 32.54; found C 62.54, H 4.64, N 32.61.  $^1H$  NMR (200 MHz,  $[D_6]DMSO$ , 300 K, numbering according to Figure 2):  $\delta$  = 7.38 [s, 2 H, 1,2-H], 7.6 [m, 3 H, 5,6,7-H], 7.85 [m, 2 H, 4,8-H], 13.2 [br. s, 1 H, 3-H] ppm. MS-EI:  $m/z$  (%) = 172.0  $[M]^+$  (77%), 144 (100), 117 (57), 105 (10); (CI) 173  $[M + H]^+$  (65%), 144 (100), 117 (48), 105 (11).

**[Zn(Im)(aIm)] (**1**):** Single crystals of **1** were formed from a solvothermal reaction in 2 mL Teflon® autoclaves in a high-throughput reactor (see Supporting Information). Solutions of  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  (193  $\mu L$ , 0.3 M), HaIm (193  $\mu L$ , 0.3 M) and imidazole (580  $\mu L$ , 0.3 M) in DMF were mixed and additional DMF (433  $\mu L$ ) was added. The reaction mixture was heated at 85 °C in an isothermal oven for 96 h. The crystalline orange product was collected by filtration and washed with DMF (2 mL) and acetone (5 mL). The product was dried at room temperature in air for five days followed by 12 h at 200 °C in vacuo.  $C_{12}H_{10}N_6Zn$  (302.03): calcd. C 47.46, H 3.32, N 27.68; found C 46.85, H 3.64, N 27.04.

**Microwave-Assisted Synthesis of **1**:** In a typical reaction, solutions of  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  (193  $\mu L$ , 0.3 M), HaIm (193  $\mu L$ , 0.3 M) and imidazole (580  $\mu L$ , 0.3 M) in DMF with additional DMF (433  $\mu L$ )



were mixed in a 2 mL glass vial sealed with a Teflon®-coated cap. The reaction mixture was stirred and exposed to microwave irradiation for 5 min at 100 °C (Biotage Initiator Eight EXP). The orange solid was collected by centrifugation and redispersed in DMF (2 mL). The redispersing and centrifugation steps were repeated twice more with acetone. The product was dried at room temperature in air for five days followed by 12 h at 200 °C in vacuo. C<sub>12</sub>H<sub>10</sub>N<sub>6</sub>Zn (302.03): calcd. C 47.46, H 3.32, N 27.68; found C 46.86, H 3.32, N 27.42.

**Ultrasound-Assisted Synthesis of 1:** In a typical reaction, solutions of Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O (193 µL, 0.3 M), HaIm (193 µL, 0.3 M) and imidazole (580 µL, 0.3 M) in DMF with additional DMF (433 µL) were mixed in a 2 mL glass vial. The reaction mixture was sonicated using an ultrasonic generator with sonotrode (UP200S, Hielscher-Ultrasound Technology, 200 W, 24 kHz) for 10 min. The orange solid was collected by centrifugation and redispersed in DMF (2 mL). The redispersing and centrifugation steps were repeated twice more with acetone. The product was dried at room temperature in air for five days followed by 12 h at 200 °C in vacuo. C<sub>12</sub>H<sub>10</sub>N<sub>6</sub>Zn (302.03): calcd. C 47.46, H 3.32, N 27.68; found C 46.94, H 3.46, N 26.63.

**Single-Crystal Structure Analysis:** The crystal structure determination was performed with an imaging plate diffraction system (IPDS-1) with Mo-K<sub>α</sub> radiation from STOE & CIE. The structure solution was carried out with direct methods using SHELXS-97 and structure refinements were performed against  $|F|^2$  using SHELXL-97. The structure solution in the space group *I43m* (as found for ZIF-8) did not lead to a reasonable structure model. Choosing the subgroup *I23* allowed the azophenyl rings to be assigned by a split model. The azophenyl rings were isotropically refined and the Zn and imidazolate ions were refined anisotropically. A numerical absorption correction was applied using X-Red (version 1.31) and X-Shape (version 2.11) of the program package X-Area. All non-hydrogen atoms were refined with anisotropic displacement parameters. Refinement of the structure led to a Flack parameter of 0.50(1). The model was therefore refined as a racemic twin using the TWIN and BASF command implemented in ShelXL. All aromatic C–H hydrogen atoms were positioned with idealized geometries and were refined with fixed isotropic displacement

parameters [ $U_{eq}(H) = -1.2 \cdot U_{eq}(C)$ ] using a riding model with  $d_{C-H} = 0.93$  Å. Details of the structure determination are given in Table 1.

CCDC-836865 contains the supplementary crystallographic data for this paper. These data can be obtained free of charge from the Cambridge Crystallographic Data Centre via <http://www.ccdc.cam.ac.uk/>.

**X-ray Powder Diffraction (XRPD):** XRPD experiments were performed using an X'Pert Pro PANalytical Reflection Powder Diffraction System, with Cu-K<sub>α</sub> radiation ( $\lambda = 154.0598$  pm), equipped with a PIXcel semiconductor detector from PANalytical. Products of the HT investigations were characterized using a STOE HT X-ray powder diffractometer (Cu-K<sub>α</sub> radiation) equipped with an image plate detector.

**Supporting Information** (see footnote on the first page of this article): Crystallographic data, HT methodology, the experimental data for the HT system where **1** was found and spectroscopic data.

## Acknowledgments

We acknowledge funding from the Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG) (SFB 667, *Function by Switching*). We also thank Ursula Cornelissen for undertaking the Raman and UV/Vis measurements, Inke Jeß for the single crystal measurements, Adam Wutkowksi and Jan Boeckmann for the DTA/TG measurements and Dr. Frank Sönnichsen for recording solution <sup>1</sup>H NMR spectra.

Table 1. Selected crystal data and details of the structure determination of **1**.

Formula	Zn <sub>2</sub> C <sub>16</sub> H <sub>5</sub> N <sub>10</sub>
<i>M</i> [g mol <sup>−1</sup> ]	468.08
Crystal system	cubic
Space group	<i>I23</i>
<i>a</i> [Å]	17.023(2)
<i>V</i> [Å <sup>3</sup> ]	4933(1)
<i>T</i> [K]	293
<i>Z</i>	6
<i>D</i> <sub>calcd.</sub> [g cm <sup>−3</sup> ]	0.945
$\mu$ [mm <sup>−1</sup> ]	1.472
$\theta_{max}$ [°]	25.3
Measured reflections	19788
Unique reflections	1496
Reflections [ <i>I</i> <sub>0</sub> > 4σ( <i>I</i> <sub>0</sub> )]	1320
<i>R</i> <sub>int</sub>	0.100
<i>R</i> <sub>1</sub> [all data]	0.1192
<i>R</i> <sub>1</sub> [ <i>I</i> <sub>0</sub> > 4σ( <i>I</i> <sub>0</sub> )]	0.1109
<i>wR</i> <sub>2</sub> [all data]	0.2717
<i>wR</i> <sub>2</sub> [ <i>I</i> <sub>0</sub> > 4σ( <i>I</i> <sub>0</sub> )]	0.2706
Gof	1.25
$\Delta\rho_{max}$ , $\Delta\rho_{min}$ [e Å <sup>−3</sup> ]	0.51, −0.41

- [1] P. Horcajada, C. Serre, M. Vallet-Regí, M. Sebban, F. Taulelle, G. Férey, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 5974–5978.
- [2] M. Latroche, S. Surblé, C. Serre, C. Mellot-Daznié, P. Llewellyn, J. Lee, J. Chang, S. Jhung, G. Férey, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 8407; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 8227–8231.
- [3] Z. Gu, X. Yan, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 1519–1522; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *49*, 1477–1480.
- [4] K. Tanabe, S. Cohen, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 7560; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 7424–7427.
- [5] G. Férey, *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37*, 191–214.
- [6] S. James, *Chem. Soc. Rev.* **2003**, *32*, 276–288.
- [7] Z. Wang, K. Tanabe, S. Cohen, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 212–217.
- [8] A. Sonnauer, F. Hoffmann, M. Fröba, K. Kienle, V. Duppel, M. Thommes, C. Serre, G. Férey, N. Stock, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 3849; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 3791–3794.
- [9] S. Bauer, C. Serre, T. Devic, P. Horcajada, J. Marrot, G. Férey, N. Stock, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 7568–7576.
- [10] T. Ahnfeldt, D. Gunzelmann, T. Loiseau, D. Hirsemann, J. Senker, G. Férey, N. Stock, *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 3057.
- [11] D.-Y. Hong, Y. K. Hwang, C. Serre, G. Férey, J.-S. Chang, *Adv. Funct. Mater.* **2009**, *19*, 1537–1552.
- [12] K. K. Tanabe, S. M. Cohen, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 498–519.
- [13] S. Bernt, V. Guillermin, C. Serre, N. Stock, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 2838–2840.
- [14] Y.-Q. Tian, C.-X. Cai, Y. Ji, X.-Z. You, S.-M. Peng, G.-H. Lee, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 1442; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 1384–1386.
- [15] X.-C. Huang, Y.-Y. Lin, J.-P. Zhang, X.-M. Chen, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 1587; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 1557–1559.
- [16] A. Phan, C. Doonan, F. Uribe-Romo, C. Knobler, M. O'Keeffe, O. Yaghi, *Acc. Chem. Res.* **2010**, *43*, 58–67.
- [17] R. Banerjee, A. Phan, B. Wang, C. Knobler, H. Furukawa, M. O'Keeffe, O. Yaghi, *Science* **2008**, *319*, 939–943.
- [18] B. Wang, A. Côté, H. Furukawa, M. O'Keeffe, O. Yaghi, *Nature* **2008**, *453*, 207–211.

- [19] W. Morris, C. Doonan, H. Furukawa, R. Banerjee, O. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 12626–12627.
- [20] S. Yang, X. Lin, A. J. Blake, G. Walker, P. Hubberstey, N. Champness, M. Schröder, *Nature Chem.* **2009**, *1*, 487–493.
- [21] T. Maji, G. Mostafa, R. Matsuda, S. Kitagawa, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 17152–17153.
- [22] D. Tanaka, K. Nakagawa, M. Higuchi, S. Horike, Y. Kubota, T. Kobayashi, M. Takata, S. Kitagawa, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 3978; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 3914–3918.
- [23] S. Shimomura, R. Matsuda, T. Tsujino, T. Kawamura, S. Kitagawa, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 16416–16417.
- [24] V. Niel, J. Martinez-Agudo, M. Muñoz, A. Gaspar, J. Real, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 3838–3839.
- [25] A. Modrow, D. Zargarani, R. Herges, N. Stock, *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 4217–4222.
- [26] J. Griffiths, *Chem. Soc. Rev.* **1972**, *1*, 481–493.
- [27] H. Dürr, H. Bouas-Laurent, in: *Photochromism*, Elsevier, Amsterdam **1990**, vol 1.
- [28] J. Otsuki, K. Suwa, K. Narutaki, C. Sinha, I. Yoshikawa, K. Araki, *J. Phys. Chem. A* **2005**, *109*, 8064–8069.
- [29] J. Otsuki, K. Suwa, K. Sarker, C. Sinha, *J. Phys. Chem. A* **2007**, *111*, 1403–1409.
- [30] T. Reineke, M. Eddaoudi, D. Moler, M. O’Keeffe, O. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 4843–4844.
- [31] Z.-F. Chen, R.-G. Xiong, B. Abrahams, X.-Z. You, C.-M. Che, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2001**, *17*, 2453–2455.
- [32] V. Zelenák, Z. Vargová, M. Alnáši, A. Zelenáková, J. Kuchár, *Microporous Mesoporous Mater.* **2010**, *129*, 354–359.
- [33] C.-M. Jun, Z. Zhu, Z.-F. Chen, Y.-J. Hu, X.-G. Meng, *Cryst. Growth Des.* **2010**, *10*, 2054–2056.
- [34] R. Verma, M. Aggarwal, M. Bansal, I. Kaur, *Med. Chem. Res.* **2007**, *15*, 483–491.
- [35] N. Stock, *Microporous Mesoporous Mater.* **2010**, *129*, 287–295.
- [36] H. F. Clausen, R. D. Poulsen, A. D. Bond, M.-A. S. Chevallier, B. Brummerstedt Iversen, *J. Solid State Chem.* **2005**, *178*, 3343–3351.
- [37] K. Park, Z. Ni, A. Côté, J. Choi, R. Huang, F. Uribe-Romo, H. Chae, M. O’Keeffe, O. Yaghi, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2006**, *103*, 10186–10191.
- [38] A. Phan, C. Doonan, F. Uribe-Romo, C. Knobler, M. O’Keeffe, O. Yaghi, *Acc. Chem. Res.* **2010**, *43*, 58–67.

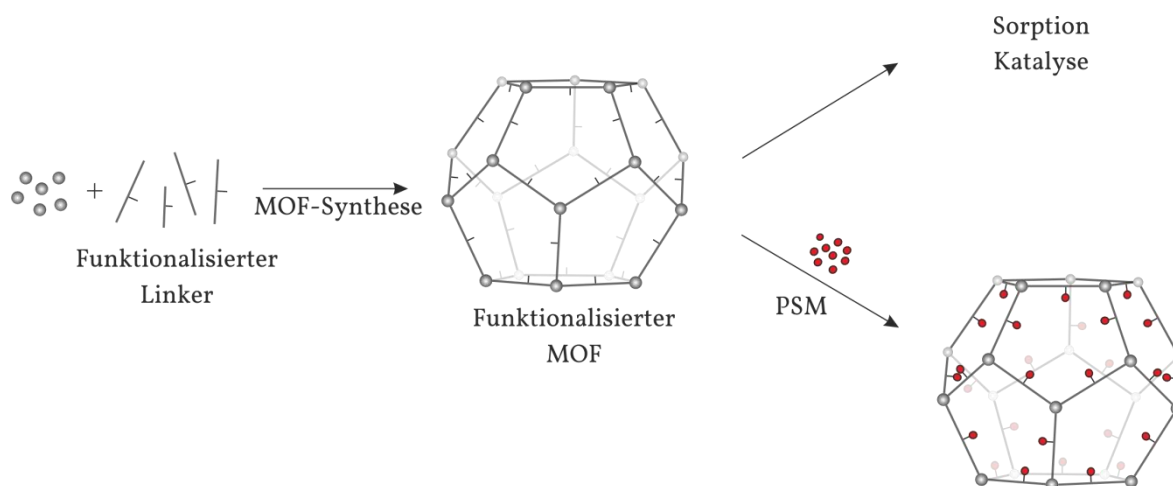
Received: July 28, 2011

Published Online: October 26, 2011

## 4.3 Einsatz einfach-funktionalisierter Linker-Moleküle zur Darstellung von Cr-MIL-101

### 4.3.1 Hintergrund

In diesem Kapitel werden MOFs beschrieben, die mit funktionalisierten Linker-Molekülen hergestellt worden sind. Der Begriff Funktionalisierung beschränkt sich auf kleine Gruppen, die an das aromatische Linker-Molekül gebunden sind, wie z.B. Amino- ( $-\text{NH}_2$ ) oder Hydroxygruppen ( $-\text{OH}$ ). Dabei zeigt sich, dass die funktionelle Gruppe eine ganz erhebliche Auswirkung auf die Gassorptionskapazität<sup>14</sup> und auf die katalytischen Eigenschaften besitzt.<sup>120,21</sup> Es lassen sich auch post-synthetische Modifizierungsreaktionen (PSM, siehe Kapitel 4.3) an geeigneten funktionellen Gruppen durchführen (Abbildung 4.3.1).<sup>44</sup>

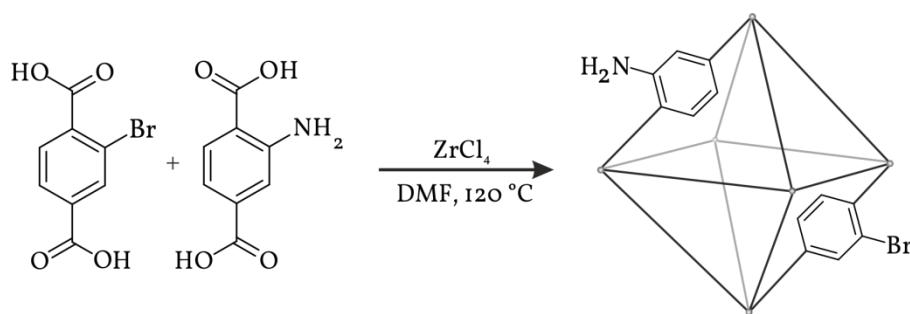


**Abbildung 4.3.1** Schematische Darstellung der Funktionalisierung von MOFs durch Einsatz funktionalisierter Linker-Moleküle. Diese können weiter für post-synthetische Modifizierungsreaktionen (PSM) verwendet werden oder direkt in katalytischen Reaktionen bzw. zur Gassorption eingesetzt werden.

Der Einsatz funktionalisierter Linker-Moleküle in der MOF-Synthese ist in der Literatur oftmals beschrieben.<sup>121</sup> Dabei wird zumeist Aminoterephthalsäure zur MOF-Synthese eingesetzt. Bekannte Beispiele sind CAU-1 (CAU=Christian Albrechts Universität)<sup>122</sup>, UiO-66 (UiO= University of Oslo)<sup>123</sup>, UCM-1 (UCM= University of Michigan crystalline material),<sup>124</sup> IRMOF-3 (IRMOF= isorecticular MOF)<sup>125</sup> oder DMOF-NH<sub>2</sub> (DMOF= dabco-MOF).<sup>126</sup> Da sich Aminoterephthalsäure erst bei erhöhten Tempe-

raturen zersetzt, lassen sich diese MOFs bei moderaten Temperaturen herstellen (in DMF oder DEF bei  $T < 130\text{ }^{\circ}\text{C}$ ). Die Aminogruppe eignet sich sehr gut für post-synthetische Modifizierungsreaktionen, da sie aufgrund ihrer Nukleophilie mit einer Vielzahl von Substanzen reagieren kann (s. Kapitel 4.3).<sup>44</sup> Jedoch sind neben diesen auch noch andere, mit kleinen Gruppen funktionalisierte MOFs bekannt. So konnte ein auf Zink-*paddle-wheel*-Einheiten (Schaufelrad-Einheiten) basierender MOF mit Hydroxygruppen synthetisiert werden ( $[\text{Zn}_2(\text{L}_1)(\text{L}_2)]$  mit  $\text{L}_1 = 1,2,4,5$ -Tetrakis(4-carboxyphenyl)benzol und  $\text{L}_2 = 1,2$ -Di(4-pyridinyl)-1,2-ethandiol), der durch Substitution des Hydroxyprotons mit einem Alkali- oder Erdalkalimetallkation eine deutlich erhöhte Wasserstoffadsorptionskapazität besitzt.<sup>81</sup> Durch Koordination eines Titan-komplexes an die Hydroxygruppen eines Binaphthol-ähnlichen Linker-Moleküls konnte der MOF ( $[\text{Zn}_2\text{L}(\text{DMF})(\text{H}_2\text{O})] \cdot (\text{EtOH})_2(\text{DMF})_{4,3}(\text{H}_2\text{O})$  mit  $\text{L} = (R)$ -2,2'-dihydroxy-1,1'-binaphthyl-4,4',6,6'-tetrakis(4-benzoesäure) als Katalysator in der chiralen asymmetrischen Katalyse eingesetzt werden.<sup>127</sup> Ein strukturell ähnlicher, lumineszierender MOF ( $[\text{Zn}_3\text{L}_3(\text{DMF})_2]$  mit  $\text{L} = p$ -Stilbendicarboxylat) wurde mit Stilbendicarboxylat erhalten.<sup>128</sup> Die so im MOF implementierte Doppelbindung konnte nachträglich durch Addition von Brom diastereoselektiv bromiert werden.<sup>129</sup> Aufgrund der Reaktivität der Doppelbindung musste diese Verbindung auch bei einer relativ niedrigen Reaktionstemperatur ( $90\text{ }^{\circ}\text{C}$  in DMF/EtOH) hergestellt werden.

MOFs, die über gemischt-funktionalisierte Linker-Moleküle verfügen, wurden bereits publiziert.<sup>130</sup> So konnte ein Mischlinker-UiO-66 sowohl mit Bromterephthalsäure als auch Aminoterephthalsäure synthetisiert werden (Abbildung 4.3.2).<sup>131</sup>



**Abbildung 4.3.2** Schematische Darstellung der Synthese von UiO-66 mit Amino- und Bromterephthalsäure als Mischlinker-MOF.

Der Bromsubstituent konnte in einer metallvermittelten, nucleophilen Aromatensubstitution durch mikrowellengestützte Synthese durch einen Cyanidsubstituent ersetzt werden,<sup>131</sup> was die Möglichkeiten für den Einsatz bromfunktionalisierter Linker-Moleküle erhöht.

Durch Einsatz eines doppelt funktionalisierten Linker-Moleküls ( $-\text{NH}_2$  und  $-\text{Br}/-\text{Cl}/-\text{I}$ ) konnten die jeweiligen UiO-66- bzw. DMOF-Substanzen erhalten werden.<sup>132</sup> Weitere Mischlinker-MOFs, mit bis zu acht verschiedenen Linker-Molekülen, konnten auf Basis von MOF-5 hergestellt werden.<sup>36</sup>

Der Einbau funktionalisierter Linker-Moleküle ist auch für ZIFs beschrieben worden. So sind mit 2-Nitroimidazol, 5-Cyanoimidazol, 2-Imidazolaldehyd oder 6-Nitro-/Chlor-/Brombenzimidazol poröse Strukturen aus der ZIF-Klasse bekannt.<sup>105,109,110</sup> Unter Einsatz von 2-Methylimidazol wird ZIF-8 erhalten. Dieser ist bei Raumtemperatur in großen Mengen synthetisierbar und verfügt über herausragende Sorptionseigenschaften und eine hohe thermische Stabilität.<sup>107</sup>

MOFs, die eine hohe Porosität und eine hohe thermische sowie chemische Stabilität aufweisen sind Cr-MIL-101-Derivate.<sup>133</sup> Funktionalisierte Cr-MIL-101-Derivate sind nahezu unbekannt obwohl sie sich aufgrund ihrer Eigenschaften hervorragend für Funktionalisierungen eignen sollten. Die kovalente Nitrierung von Cr-MIL-101 gelang mit Nitriersäure unter Eiskühlung.<sup>41</sup> Cr-MIL-101- $\text{NO}_2$  kann jedoch auch direkt durch Reaktion von  $\text{CrCl}_3$  mit Nitroterephthalsäure in  $\text{H}_2\text{O}$  bei  $180\text{ }^\circ\text{C}$  hergestellt werden.<sup>41</sup> Kürzlich wurde über die Synthese von Cr-MIL-101- $\text{SO}_3\text{H}$  (hydrothermal,  $180\text{ }^\circ\text{C}$ )

berichtet.<sup>24</sup> Diese funktionalisierten Cr-MIL-101-Verbindungen verfügen über eine extrem große Wasseradsorptionskapazität.<sup>134</sup> Dabei ist die Tendenz der Wasseraufnahme stark abhängig von den funktionellen Gruppen. Es zeigt sich, dass mit steigender Polarität der funktionellen Gruppe ( $-H < -NH_2 < -SO_3H$ ) die Wasseraffinität, jedoch nicht die Gesamtkapazität steigt.

Das nachfolgende Kapitel fasst die Ergebnisse zur Synthese und Charakterisierung neuer funktionalisierter Cr-MIL-101-Derivate zusammen.

### 4.3.2 Darstellung neuer Cr-MIL-101-Verbindungen auf Basis einfach-funktionalisierter Linker-Moleküle

In diesem Kapitel wird die Darstellung neuer Cr-MIL-101-Verbindungen mit funktionalisierten Linker-Molekülen beschrieben werden. Zur Bestimmung der entstandenen Phasen und der Kristallinität wurden röntgenpulverdiffraktometrische (XRPD) Messungen durchgeführt. Die Proben wurden des Weiteren mittels IR- und Raman-Spektroskopie untersucht sowie deren spezifische Oberflächen mittels Stickstoffsorptionsmessungen bestimmt. Stickstoffadsorptionsisothermen wurden mittels des *Rouquerol-Plots* ausgewertet.<sup>135,136</sup> Zudem wurden Kohlenstoffdioxid-, Methan- und Wassersorptionsmessungen durchgeführt sowie thermogravimetrische Untersuchungen. In Tabelle 4.3.2.1 sind die untersuchten Systeme und die Ergebnisse zusammengefasst:

**Tabelle 4.3.2.1** Übersicht der untersuchten (Misch-)linker-Systeme zur Darstellung neuer Cr-MIL-101-Verbindungen. Dabei bedeutet TS: Terephthalsäure. Neue Cr-MIL-101-Verbindungen sind mittels Schattierung gekennzeichnet.

Name	eingesetzte Linker-Moleküle	im MOF nachgewiesene Linker-Moleküle	Chromquelle	kristallin	Phase
Cr-MIL-101-Br	Br-TS	Br-TS	CrO <sub>3</sub>	Ja	MIL-101
Cr-MIL-101-OH / MMix1	SO <sub>3</sub> H-TS + OH-TS	OH-TS + TS (1 : 0.02)	CrO <sub>3</sub>	Ja	MIL-101
MMix2	SO <sub>3</sub> H-TS + Br-TS	Br-TS	CrO <sub>3</sub>	Ja	MIL-101
Cr-MIL-101-NH <sub>2</sub> /OH / MMix3	SO <sub>3</sub> H-TS + NH <sub>2</sub> -TS	NH <sub>2</sub> -TS + OH-TS + TS (1 : 0.4 : 0.18)	CrO <sub>3</sub>	Ja	MIL-101
MMix4	SO <sub>3</sub> H-TS + NO <sub>2</sub> -TS	SO <sub>3</sub> H-TS + TS (1 : 0.015)	CrO <sub>3</sub>	Ja	MIL-101
MMix5	Br-TS + OH-TS	-	CrO <sub>3</sub>	Nein	-
MMix6	NO <sub>2</sub> -TS + OH-TS	NO <sub>2</sub> -TS	CrO <sub>3</sub>	ja	MIL-101
MMix7	NO <sub>2</sub> -TS + Br-TS	NO <sub>2</sub> -TS + Br-TS	CrO <sub>3</sub>	Ja	MIL-101 + MIL-88
MMix8	NH <sub>2</sub> -TS + NO <sub>2</sub> -TS	-	CrO <sub>3</sub>	Nein	-

Nur die Ansätze Cr-MIL-101-Br, MMix1 und MMix3 führten zu neuen Cr-MIL-101-Derivaten, die anschließend ausführlich charakterisiert wurden.

Alle Synthesen wurden mit folgenden Chromquellen durchgeführt: Cr(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9 H<sub>2</sub>O, CrCl<sub>3</sub> und CrO<sub>3</sub>. Es zeigte sich, dass bisher mit Chrom(III)nitrat nur unfunktionalisierter Cr-MIL-101 hergestellt werden kann.<sup>133</sup> CrCl<sub>3</sub> eignet sich zur Herstellung von Cr-MIL-101-NO<sub>2</sub> (Kapitel 4.3).<sup>41</sup> Alle anderen Cr-MIL-101-Derivate wurden ausschließlich mit CrO<sub>3</sub> als Edukt hergestellt. Die Ergebnisse deuten darauf hin, dass offensichtlich die Löslichkeit bzw. die Bildung der Chrom-Spezies sowie das eingesetzte Temperaturprogramm eine wichtige Rolle spielen. Dies wurde bereits am Beispiel von Cr-MIL-101-NDC diskutiert.<sup>58</sup> Sowohl CrCl<sub>3</sub> (schwer wasserlöslich) als auch CrO<sub>3</sub>, welches durch Reduktion mit Salzsäure Cr<sup>3+</sup>-Ionen bildet, setzen Cr<sup>3+</sup>-Ionen erst im Laufe der Reaktion frei. Da sich funktionalisierte Cr-MIL-101-Derivate nur mit diesen Chrom-

quellen bilden, scheint die Bildungskinetik stark abhängig von der Art der  $\text{Cr}^{3+}$ -Entstehung zu sein.

Die in Tabelle 4.3.2.1 dargestellten, funktionalisierten Cr-MIL-101-Derivate werden im Folgenden detaillierter behandelt. Kohlenstoffdioxid-, Methan- und Wasser-Sorptionsmessungen finden sich am Ende des Kapitels.

### Cr-MIL-101-Br

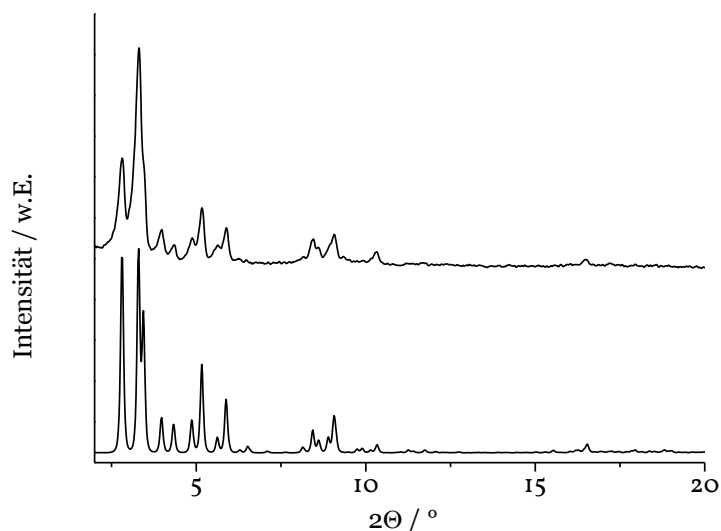
Die Synthese wurde analog der von Kitagawa *et al.* publizierten Synthese von Cr-MIL-101- $\text{SO}_3\text{H}$  durchgeführt:<sup>24</sup>

30.6 mg (1.25 mmol) Bromterephthalsäure und 125 mg (1.25 mmol) Chrom(VI)oxid wurden in einem 40 mL Tefloneinsatz in 5 mL Wasser suspendiert. Nach Hinzufügen von 91.0 mg (2.5 mmol) 37 % Salzsäure wurde der Tefloneinsatz verschlossen, in einen Stahlautoklaven überführt und in einem Ofen folgendem Temperaturprogramm unterzogen: Zunächst wurde innerhalb einer Stunde auf 180 °C aufgeheizt, diese Temperatur 144 h gehalten und anschließend innerhalb von 8 h auf Raumtemperatur abgekühlt. Die grüne Suspension wurde abzentrifugiert und erneut in Wasser suspendiert. Diese Prozedur aus zentrifugieren und erneutem suspendieren wurde zwei Mal mit Wasser und drei Mal mit Ethanol wiederholt. Der grüne Feststoff bei 70 °C getrocknet. (CHNS-Analyse, gemessen: C(28.5%), H(2.0%), N(0.31%), S(0%); berechnet: C(28.9%), H(2.9%), N(0%), S(0%)).



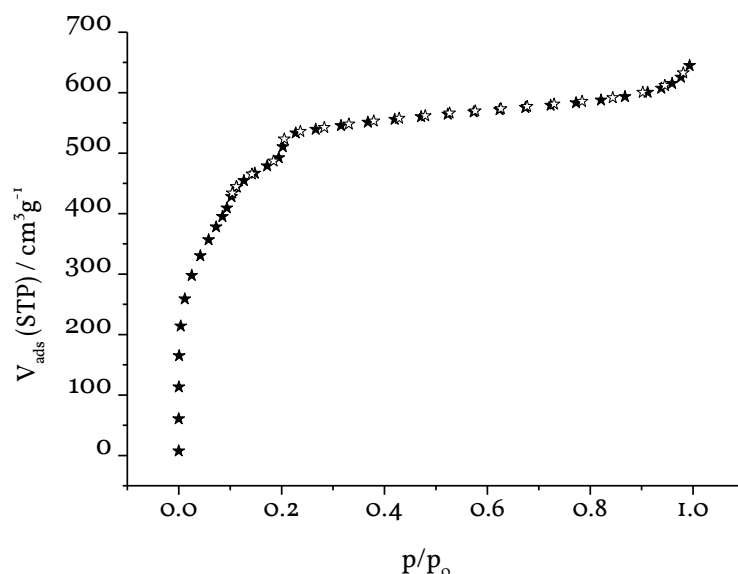
## Charakterisierung

Mittels Röntgenpulverbeugung konnte der phasenreine Erhalt von Cr-MIL-101-Br bestätigt werden. Des Weiteren sind keine kristallinen Verunreinigungen zu beobachten.



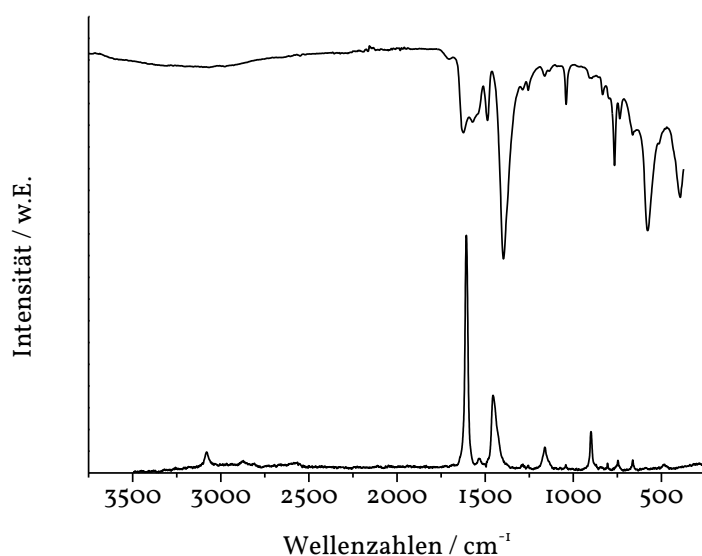
**Abbildung 4.3.3** Pulverdiffraktogramme von Cr-MIL-101-Br (oben) im Vergleich mit dem simulierten Diffraktogramm von Cr-MIL-101 (unten). Es konnten keine kristallinen Verunreinigungen beobachtet werden.

Stickstoffadsorptionsmessungen bestätigen die permanente Porosität der Verbindung. Die Isotherme zeigt den für Cr-MIL-101 typischen Verlauf. Die spezifische Oberfläche wurde auf  $S_{\text{BET}} = 1550 \text{ m}^2 \text{g}^{-1}$  berechnet und das Mikroporenvolumen zu  $V_p = 0.63 \text{ cm}^3 \text{g}^{-1}$  bestimmt.



**Abbildung 4.3.4** N<sub>2</sub>-Sorptionsisothermen für Cr-MIL-101-Br. Adsorption: ausgefüllte Sterne; Desorption: leere Sterne.

Mittels IR- und Raman-Spektroskopie lassen sich charakteristische Signale von Cr-MIL-101-Br beobachten (Abbildung 4.3.5). Die Zuordnung erfolgt in Tabelle 4.3.2.2.<sup>137</sup> Aufgrund der Delokalisierung des Elektronenpaares innerhalb der Carboxylatgruppen und der Bindung an das Metallzentrum ist die asymmetrische Kohlenstoff-Sauerstoff-Streckschwingung der Carboxylatgruppe ( $1625\text{ cm}^{-1}$ ), im Vergleich zur freien Säure ( $\sim 1700\text{ cm}^{-1}$ ), zu kleineren Wellenzahlen verschoben. Des Weiteren ist die symmetrische (IR:  $1485\text{ cm}^{-1}$  und Raman: nicht beobachtet) O-C-O-Streckschwingungen der Carboxylatgruppe zu beobachten. Charakteristisch ist die C-H-Streckschwingung des Aromaten (IR: n.b. und Raman:  $3080\text{ cm}^{-1}$ ) und die C-Br-Streckschwingung (IR:  $1041\text{ cm}^{-1}$  und Raman:  $1042\text{ cm}^{-1}$ ).

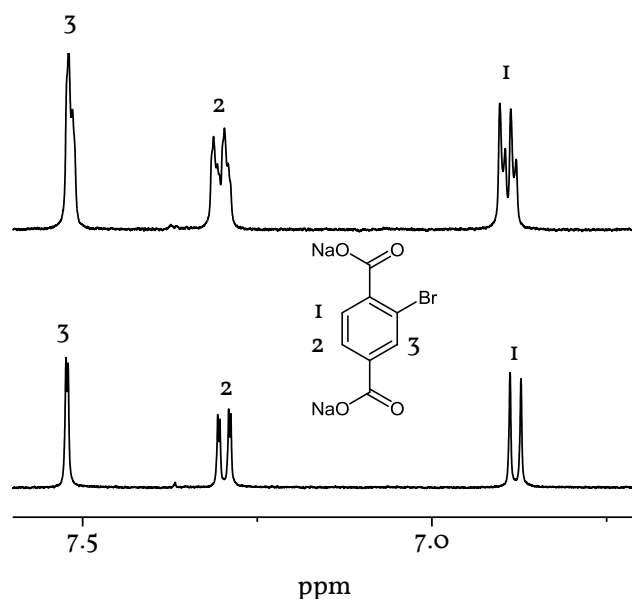


**Abbildung 4.3.5** IR- (oben) sowie Raman-Spektrum (unten) von Cr-MIL-101-Br. Die Zuordnung charakteristischer Signale erfolgt in Tabelle 4.3.2.2.

**Tabelle 4.3.2.2** Zuordnung charakteristischer Signale im IR- sowie im Raman-Spektrum.<sup>137</sup> Die Kohlenstoff-Sauerstoff-Streckschwingung der Carboxylatgruppe ist zur Vereinfachung als „ $\nu$  C=O“ dargestellt.

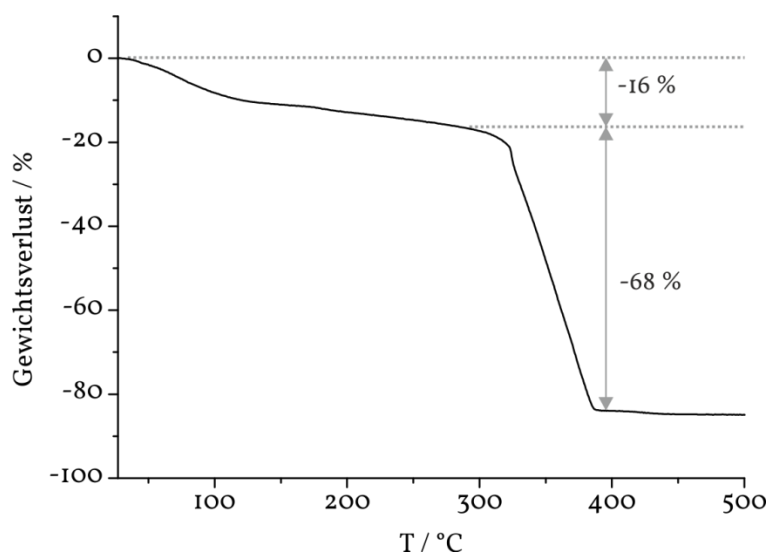
Schwingung	$\tilde{\nu}_{\text{IR}} / \text{cm}^{-1}$	$\tilde{\nu}_{\text{Raman}} / \text{cm}^{-1}$
$\nu_{\text{a}}$ O-C-O	1625	1607
$\nu_{\text{s}}$ O-C-O	1396	1440
$\nu$ C-H aromatisch	n.b.	3080
$\nu$ C-Br	1041	1042

Mittels  $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie kann untersucht werden ob die eingesetzte Bromterephthalsäure in das Gerüst eingebaut wurde. Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum lassen sich drei aromatische Spezies zuordnen. Die Signale bei 7.52 ppm, 7.30 ppm und 6.89 ppm können Bromterephthalsäure zugeordnet werden. Lage und Kopplungskonstanten ( $^3J$ =7.46 Hz für Protonen 1 und 2, Abbildung 4.3.6) stimmen mit denen des Edukts überein ( $^3J$ =7.75 Hz). Aufgrund keiner weiteren Signale im Spektrum kann ausgeschlossen werden, dass andere Terephthalatspezies in das Gerüst eingebaut worden sind.



**Abbildung 4.3.6** 500 MHz <sup>1</sup>H-NMR-Spektren der extrahierten Linker-Moleküle von Cr-MIL-101-Br (oben) im Vergleich mit reiner Bromterephthalsäure (unten). Die Spektren wurden in NaOD (5 %)/D<sub>2</sub>O gemessen. Die Signale der Protonen von 1 und 2 bilden aufgrund von <sup>3</sup>J-Kopplung ein Duplett. Des Weiteren sind das Singulett von 3 und die einzelnen Duplettlinien von 1 und 2 aufgrund höherer Kopplungen (<sup>4</sup>J, <sup>5</sup>J) zu jeweils einem weiteren Duplett aufgespalten.

Mittels thermogravimetrischer Messungen kann die Stabilität der Verbindung untersucht werden.



**Abbildung 4.3.7** Thermogravimetrische Untersuchung von Cr-MIL-101-Br. Der erste Masseverlust ist adsorbiertem Wasser zuzuschreiben, der zweite der Zersetzung des organischen Linker-Moleküls.

Die erste Stufe, mit einem Masseverlust von 16 %, ist 8 Molekülen adsorbiertem Wasser pro Formeleinheit Cr-MIL-101-Br ( $[\text{Cr}_3(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_2(\mu_3\text{-O})(\text{O}_2\text{CC}_6\text{H}_3\text{BrCO}_2)_3] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ )

zuzuordnen, welches an die  $\text{Cr}^{3+}$ -Zentren koordiniert bzw. innerhalb der Poren adsorbiert ist. Der zweite Masseverlust bei einer Temperatur von etwa  $270\text{ }^{\circ}\text{C}$  ist der Zersetzung des Netzwerks, d.h. der organischen Linker-Moleküle zuzuordnen. Der beobachtete Massenverlust beträgt 68%. Wird von  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  als Zersetzungsprodukt ausgegangen, beträgt der theoretische Massenverlust 66.4 %. Die Zersetzungstemperatur stimmt gut mit der publizierten von Cr-MIL-101 überein ( $280\text{ }^{\circ}\text{C}$ ).<sup>133</sup>

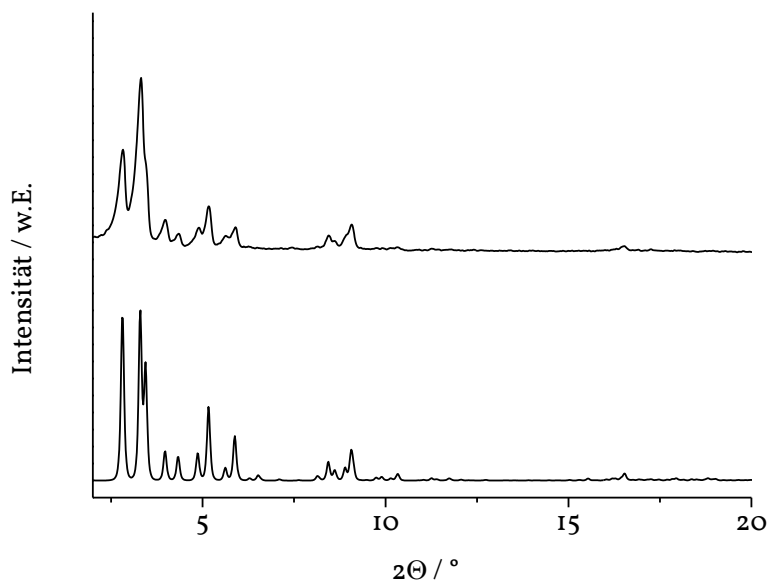
### Cr-MIL-101-OH

Cr-MIL-101-OH bildet sich, wenn ein Gemisch aus Hydroxyterephthalsäure und Natrium-Sulfoterephthalsäure verwendet wird. Der Einsatz von Hydroxyterephthalsäure führt zur Bildung nicht-kristalliner Produkte. Die in der CHNS-Analyse gefundene Schwefelmenge ist vermutlich auf das Vorhandensein von Sulfationen zurückzuführen, die innerhalb des Netzwerks vorliegen.

57.0 mg (0.31 mmol) Hydroxyterephthalsäure, 280 mg (0.94 mmol) Natrium-Sulfoterephthalsäure und 125 mg (1.25 mmol) Chrom(VI)oxid wurden in einem 40 mL Tefloneinsatz in 5 mL Wasser suspendiert. Nach Hinzufügen von 91.0 mg (2.5 mmol) 37 % Salzsäure wurde der Tefloneinsatz verschlossen, in einen Stahlautoklaven überführt und in einem Ofen folgendem Temperaturprogramm unterzogen: Zunächst wurde eine Stunde auf  $180\text{ }^{\circ}\text{C}$  aufgeheizt, die Temperatur 144 h gehalten und anschließend innerhalb von 5 h auf Raumtemperatur abgekühlt. Die grüne Suspension wurde zentrifugiert und der Feststoff erneut in Wasser suspendiert. Diese Prozedur aus zentrifugieren und erneutem suspendieren wurde zwei Mal mit Wasser und drei Mal mit Ethanol wiederholt. Nach dem letzten Zentrifugengang wurde der grüne Feststoff bei  $70\text{ }^{\circ}\text{C}$  getrocknet. (CHNS-Analyse, gemessen: C(31.4%), H(3.9%), N(0%), S(2.1%); berechnet: C(35.4%), H(2.8.2%), N(0%), S(2.0%)).

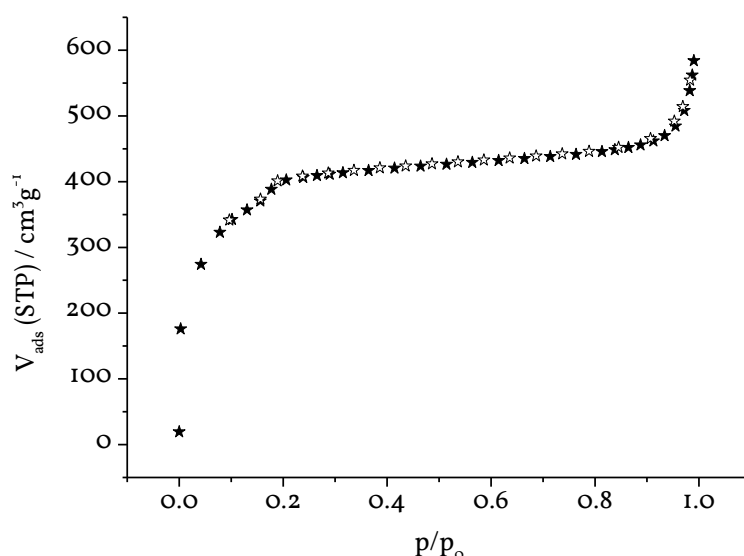
### Charakterisierung

Mittels röntgenpulverdiffraktometrischer Messungen wurde der phasenreine Erhalt von Cr-MIL-101-OH bestätigt. Des Weiteren sind keine kristallinen Verunreinigungen zu beobachten.



**Abbildung 4.3.8** Pulverdiffraktogramm von Cr-MIL-101-OH (oben) im Vergleich mit dem simulierten Diffraktogramm von Cr-MIL-101 (unten).

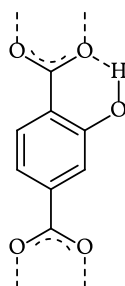
Stickstoffsorptionsmessungen bestätigen die permanente Porosität der Verbindung. Die Auswertung des BET-Plots ergibt eine spezifische Oberfläche von  $S_{\text{BET}} = 1298 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ , das Mikroporenvolumen wurde zu  $V_p = 0.58 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$  berechnet.



**Abbildung 4.3.9** Stickstoff-Sorptionsisothermen für Cr-MIL-101-OH. Adsorption: ausgefüllte Sterne; Desorption: leere Sterne.

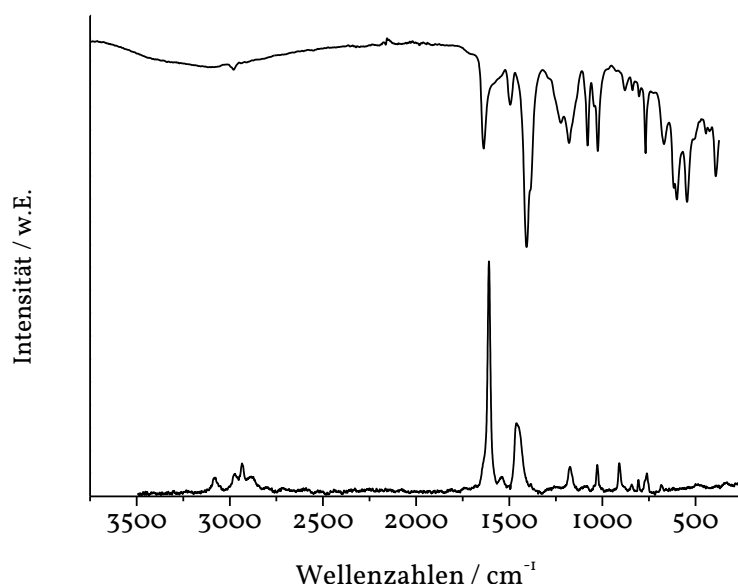
Des Weiteren wurde die im Ofen bei 70 °C aktivierte Verbindung mittels IR- und Raman-Spektroskopie untersucht. Die Zuordnung der Signale ist in Tabelle 4.3.2.3.

Tabelle 4.3.2.3 dargestellt. Die charakteristischste Bande ist die asymmetrische O-C-O-Streckschwingung der Carboxylatgruppe (IR: 1636 cm<sup>-1</sup> und Raman: 1608 cm<sup>-1</sup>). Des Weiteren ist die aromatischen C-H-Schwingung nur im Raman-Spektrum zu beobachten (3084 cm<sup>-1</sup>). Normalerweise werden die Banden der O-H-Streckschwingungen für freie Phenole bei ~3610 cm<sup>-1</sup> beobachtet.<sup>137</sup> Die hier zu beobachtende Verschiebung zu kleineren Wellenzahlen (IR: 2980 cm<sup>-1</sup> und Raman: 2950 cm<sup>-1</sup>) ist auf eine intramolekulare Wechselwirkung mit den Carboxylatgruppen zurückzuführen.<sup>137</sup>



**Abbildung 4.3.10** Schematische Darstellung der Wasserstoffbrückenbindungswechselwirkung des Hydroxygruppenprotons mit der Carboxylatgruppe.

Des Weiteren sind die symmetrischen (IR:  $1492\text{ cm}^{-1}$  und Raman: nicht beobachtet) und asymmetrischen (IR:  $1405\text{ cm}^{-1}$  und Raman:  $1451\text{ cm}^{-1}$ ) O-C-O-Streckschwingungen der Carboxylatgruppe zu beobachten.



**Abbildung 4.3.11** IR- (oben) und Raman-Spektrum (unten) von Cr-MIL-101-OH. Die Zuordnung charakteristischer Signale erfolgt in Tabelle 4.3.2.3.

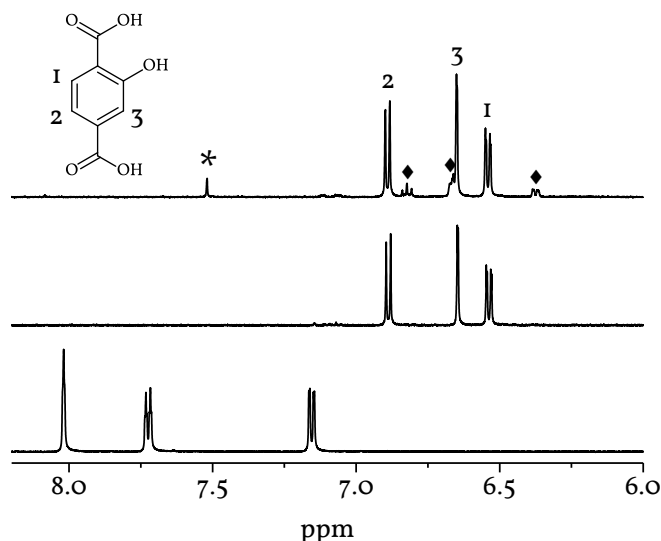
**Tabelle 4.3.2.3** Zuordnung der Signale der IR- und Raman-Spektren von Cr-MIL-101-OH.<sup>137</sup>

Schwingung	$\tilde{\nu}_{\text{IR}} / \text{cm}^{-1}$	$\tilde{\nu}_{\text{Raman}} / \text{cm}^{-1}$
$\nu_a$ O-C-O	1636	1608
$\nu$ C-H aromatisch	n.b.	3084
$\nu$ O-H	2980	2950
$\nu_s$ O-C-O	1492	n.b.
$\nu$ C-OH	1078	1030
$\nu$ O-H	2977	2972-2877

Da bei der Synthese Hydroxyterephthalsäure und Natrium-Sulfoterephthalsäure eingesetzt wurden, wurde mittels  $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie untersucht, welche der Terephthalsäurederivate in das Gerüst eingebaut wurden. Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum lassen sich drei aromatische Spezies zuordnen. Zusätzlich lässt sich bei 7.5 ppm ein Sig-



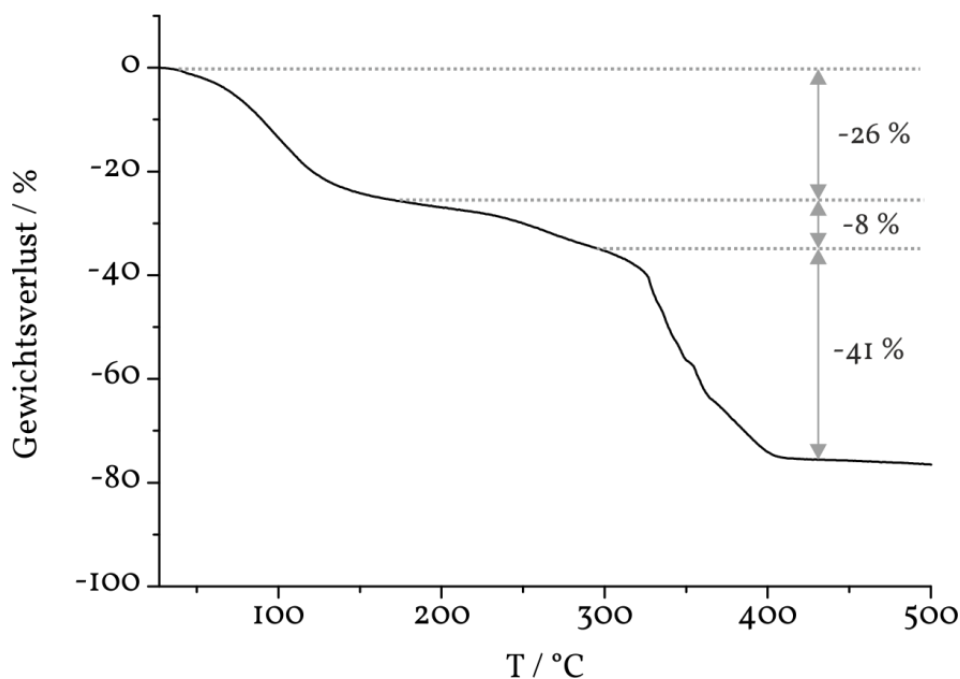
nal für unfunktionalisierte Terephthalsäure beobachten. Die Signale bei 6.9 ppm, 6.6 ppm und 6.5 ppm können Hydroxyterephthalsäure zugeordnet werden. Lage und Kopplungskonstanten ( $^3J = 7.88$  Hz für Protonen 1 und 2, Abbildung 4.3.12) stimmen mit denen des Edukts überein ( $^3J = 7.78$  Hz). Zusätzlich wurden drei Signale bei 6.82 ppm, 6.66 ppm und 6.35 ppm beobachtet, welche die gleichen integralen Intensitäten besitzen. Hierbei handelt es sich um eine unbekannte aromatische Verbindung, welche während der Reaktion entstanden ist. Prinzipiell lassen sich organische Substanzen mittels der Massenspektrometrie (MS) charakterisieren, jedoch eignen sich Terephthalsäurederivate aufgrund ihrer Instabilität nicht für MS-Untersuchungen. Das Verhältnis der Signale für Terephthalsäure, Hydroxyterephthalsäure und der unbekannten Substanz lassen auf ein molares Verhältnis von 0.02 : 1 : 0.07 schließen. Aufgrund der schlechten Auflösung lassen sich von der unbekannten Substanz keine Kopplungskonstanten bestimmen.



**Abbildung 4.3.12** 500 MHz  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren der extrahierten Linker-Moleküle aus Cr-MIL-101-OH (oben), Hydroxyterephthalsäure (mitte) und Sulfoterephthalsäure (unten). Das im oberen Spektrum bei 7.5 ppm auftretende, mit einem Stern gekennzeichnete Signal ist Terephthalsäure zuzuordnen. Die anderen, mit Rauten markierten Signale konnten nicht zugeordnet werden.

Mittels thermogravimetrischer Untersuchungen kann die Stabilität der Verbindung  $[\text{Cr}_3(\text{SO}_4)_{0.5}(\text{H}_2\text{O})_2(\mu_3\text{-O})(\text{O}_2\text{CC}_6\text{H}_3(\text{OH})\text{CO}_2)_3] \cdot n\text{H}_2\text{O}$  überprüft werden. In der TG-

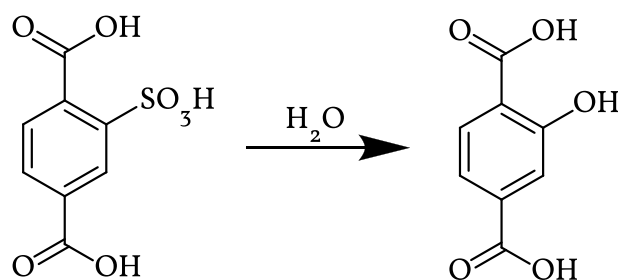
Kurve treten drei Stufen auf. Die erste Stufe (Masseverlust: 26 %) ist 11 Wassermolekülen pro Formeleinheit Cr-MIL-101-OH zuzuordnen, die entweder an die  $\text{Cr}^{3+}$ -Ionen koordiniert sind oder sich innerhalb des MOF-Netzwerks befinden. Die zweite Stufe (ab 180 °C) mit einem Massenverlust von 49 % ist Zersetzung des Netzwerks zuzuordnen (theoretischer Massenverlust: 52 %, Zersetzungsprodukt  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ).



**Abbildung 4.3.13** Ergebnis der thermogravimetrischen Untersuchung von Cr-MIL-101-OH.

#### Cr-MIL-101-NH<sub>2</sub>/OH

Zur Synthese von Cr-MIL-101-NH<sub>2</sub>/OH wurde ein Gemisch aus Aminoterephthalsäure und Natrium-Sulfoterephthalsäure verwendet. Werden Aminoterephthalsäure und Hydroxyterephthalsäure eingesetzt, wird kein kristallines Produkt gebildet. Aufgrund der guten Abgangsgruppeneigenschaften der an die Aromaten gebundenen Sulfogruppen, werden während der Hydrothermalsynthese die Sulfogruppen *ipso* durch Hydroxygruppen des Lösungsmittels substituiert (Abbildung 4.3.14). Die in der CHNS-Analyse auftretende Schwefelmenge ist vermutlich auf Sulfationen zurückzuführen, die innerhalb des Netzwerks vorliegen.

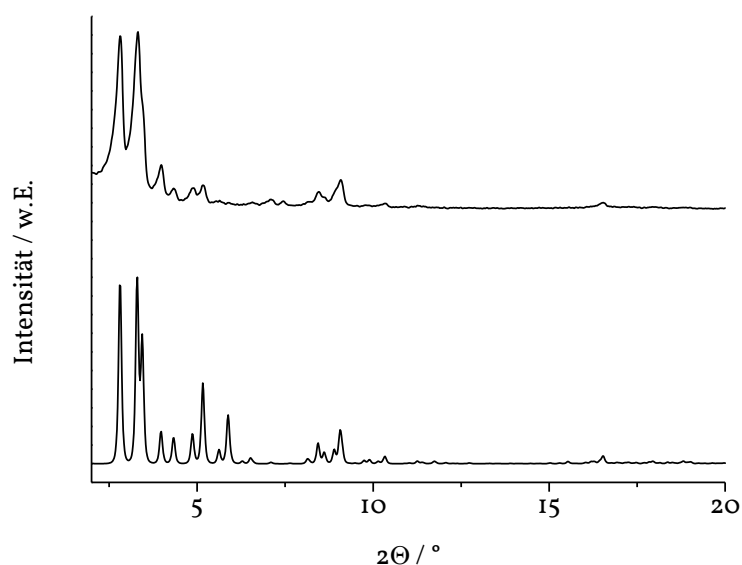


**Abbildung 4.3.14** Schematische Darstellung der nucleophilen Aromatensubstitution von Sulfoterephthalsäure zu Hydroxyterephthalsäure.

56.6 mg (0.31 mmol) Aminoterephthalsäure, 280 mg (0.94 mmol) Natrium-Sulfoterephthalsäure und 125 mg (1.25 mmol) Chrom(VI)oxid wurden in einem 40 mL Tefloneinsatz in 5 mL Wasser suspendiert. Nach Hinzufügen von 91.0 mg (2.5 mmol) 37 % Salzsäure wurde der Tefloneinsatz verschlossen, in einen Stahlautoklaven überführt und in einem isothermen Ofen folgendem Temperaturprogramm unterzogen: Zunächst wurde eine Stunde auf 180 °C aufgeheizt, die Temperatur 144 h gehalten und anschließend innerhalb von 5 h auf Raumtemperatur abgekühlt. Die grüne Suspension wurde zentrifugiert und der Feststoff erneut in Wasser suspendiert. Diese Prozedur aus zentrifugieren und erneutem suspendieren wurde zwei Mal mit Wasser und drei Mal mit Ethanol wiederholt. Der grüne Feststoff wird bei 70 °C getrocknet. (CHNS-Analyse, gemessen: C(30.9%), H(3.6%), N(0%), S(2.9%); berechnet: C(28.7%), H(4.0%), N(0%), S(0%)).

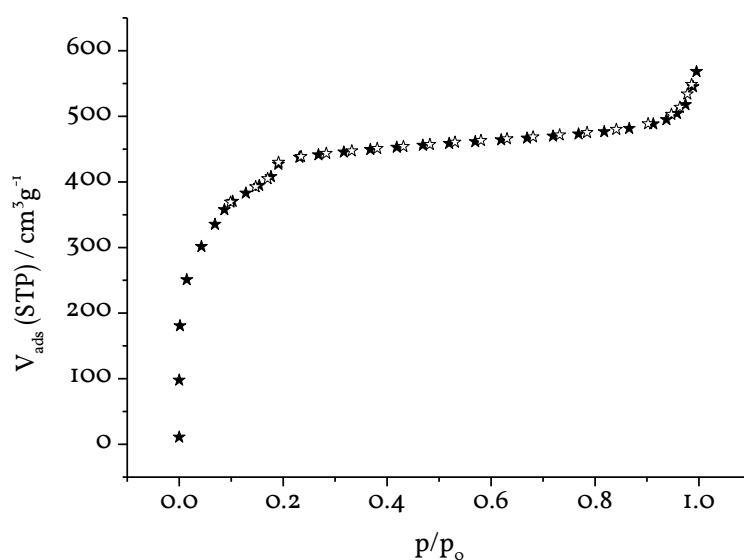
### Charakterisierung

Die Kristallinität und Phasenreinheit von Cr-MIL-101-NH<sub>2</sub>/OH wurde mittels Röntgenpulverdiffraktometrie bestätigt. Es zeigt sich im Vergleich mit dem simulierten Pulverdiffraktogramm von Cr-MIL-101, dass Cr-MIL-101-OH entstanden ist. Des Weiteren sind keine kristallinen Verunreinigungen zu beobachten.



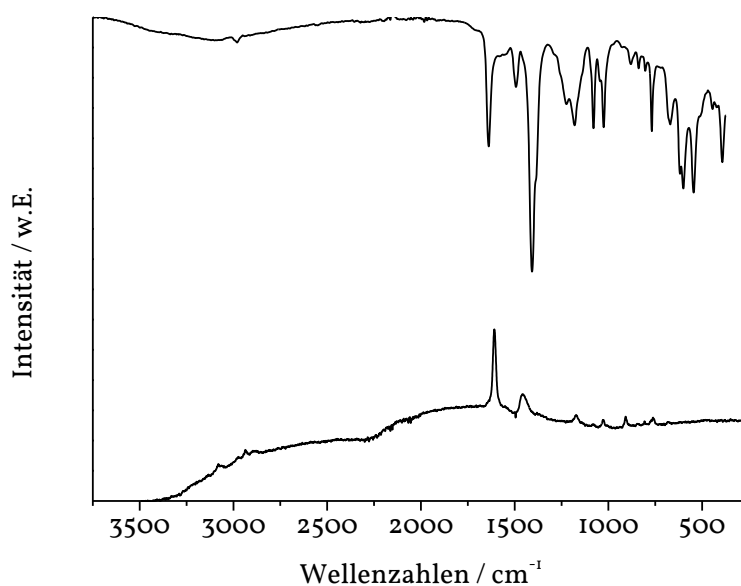
**Abbildung 4.3.15** Pulverdiffraktogramm von Cr-MIL-101-NH<sub>2</sub>/OH (oben) im Vergleich mit dem simulierten Diffraktogramm von Cr-MIL-101 (unten).

Stickstoffsorptionsmessungen bestätigen die permanente Porosität der Verbindung. Die spezifische Oberfläche wurde zu  $S_{\text{BET}} = 1388 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  und das Mikroporenvolumen zu  $V_p = 0.71 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$  bestimmt.



**Abbildung 4.3.16** Stickstoff-Sorptionsisothermen von Cr-MIL-101-NH<sub>2</sub>/OH. Adsorption: ausgefüllte Sterne; Desorption: leere Sterne.

Des Weiteren wurde die Verbindung mittels IR- und Raman-Spektroskopie charakterisiert. Aufgrund starker Fluoreszenz der Verbindung tritt im Raman-Spektrum ein intensiver Untergrund auf. Die Zuordnung charakteristischer Signale ist in Tabelle 4.3.2.4 dargestellt. Die charakteristischste Bande ist die asymmetrische O-C-O-Streckschwingung der Carboxylatgruppe (IR:  $1638\text{ cm}^{-1}$  und Raman:  $1608\text{ cm}^{-1}$ ). Des Weiteren ist die aromatischen C-H-Schwingung nur im Raman-Spektrum zu beobachten ( $3084\text{ cm}^{-1}$ ). Des Weiteren sind die symmetrischen (IR:  $1493\text{ cm}^{-1}$  und Raman: nicht beobachtet) und asymmetrischen (IR:  $1406\text{ cm}^{-1}$  und Raman:  $1451\text{ cm}^{-1}$ ) O-C-O-Streckschwingungen der Carboxylatgruppe zu beobachten. Die charakteristischen N-H-Streckschwingungen können aufgrund der geringen Intensität nicht beobachtet werden.

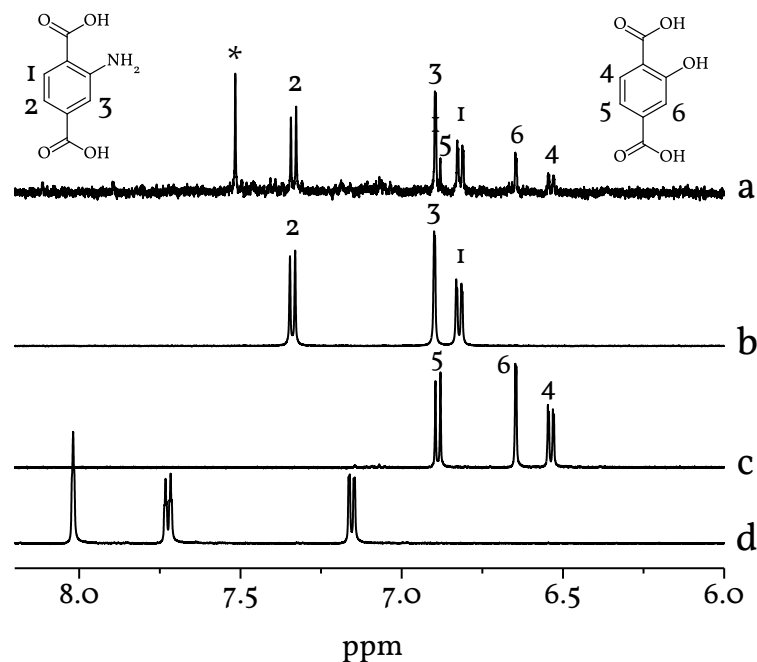


**Abbildung 4.3.17** IR-Spektrum (oben) und Raman-Spektrum (unten) für Cr-MIL-101-NH<sub>2</sub>/OH. Aufgrund von Fluoreszenz ist der Untergrund des Raman-Spektrums stark ausgeprägt. Die Zuordnung charakteristischer Signale wird in Tabelle 4.3.2.4 dargestellt.

**Tabelle 4.3.2.4** Zuordnung charakteristischer Schwingungen der IR- und Raman-Spektren für Cr-MIL-101-NH<sub>2</sub>/OH.<sup>137</sup>

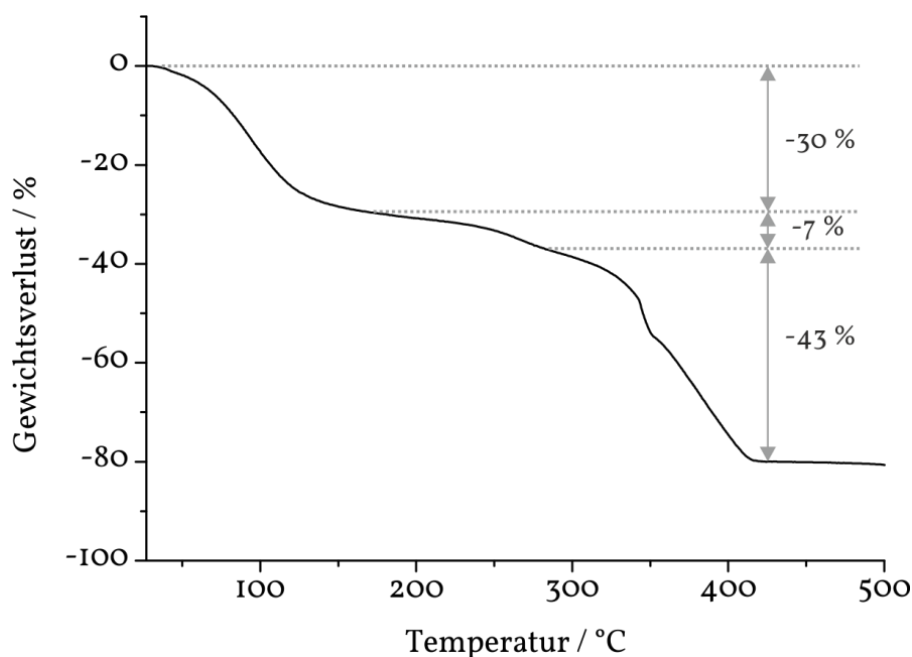
Schwingung	$\tilde{\nu}_{\text{IR}} / \text{cm}^{-1}$	$\tilde{\nu}_{\text{Raman}} / \text{cm}^{-1}$
$\nu_a$ O-C-O	1638	1608
$\nu_s$ O-C-O	1406	1451
$\nu$ C-H aromatisch	n.b.	3084
$\nu$ C-OH	1079	1082
$\nu$ C-NH <sub>2</sub>	1025	1026
$\nu$ O-H	2981	~2931
$\delta$ OH, $\nu$ C-O Kombination	1224-1180	1172

Da bei der Synthese Aminoterephthalsäure und Natrium-Sulfoterephthalsäure eingesetzt wurden, wurde mittels <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie untersucht, welche der Terephthalsäurederivate in das Gerüst eingebaut wurden. Im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum lassen sich drei aromatische Spezies zuordnen. Unfunktionalisierte Terephthalsäure lässt sich bei 7.5 ppm beobachten. Die Signale bei 7.31 ppm, 6.90 ppm und 6.82 ppm können Aminoterephthalsäure zugeordnet werden. Lage und Kopplungskonstanten (<sup>3</sup>J= 7.95 Hz für Protonen 1 und 2, Abbildung 4.3.18) stimmen mit denen des Edukts überein (<sup>3</sup>J= 8.08 Hz). Zusätzlich wurden drei Signale bei 6.87 ppm, 6.64 ppm und 6.54 ppm beobachtet, welche Hydroxyterephthalsäure zugeordnet werden können. Lage und Kopplungskonstanten (<sup>3</sup>J= 7.94 Hz für Protonen 4 und 5, Abbildung 4.3.18) stimmen mit denen des Edukts überein (<sup>3</sup>J= 7.78 Hz). Das Verhältnis der Signale für Terephthalsäure, Hydroxyterephthalsäure und Aminoterephthalsäure lassen auf ein molares Verhältnis von 0.18 : 0.4 : 1 schließen.



**Abbildung 4.3.18** 500 MHz <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum der extrahierten Linker-Moleküle der Verbindung Cr-MIL-101-NH<sub>2</sub>/OH (a). Im Vergleich dazu das Spektrum von Aminoterephthalsäure (b), das Spektrum der Hydroxyterephthalsäure (c) und das Spektrum von Sulfoterephthalsäure (d). Das Signal bei 7.52 ppm, das mit einem Stern markiert ist, kann Terephthalsäure zugeordnet werden.

Thermogravimetrische Untersuchungen der Verbindung Cr-MIL-101-NH<sub>2</sub>/OH ( $[\text{Cr}_3(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_2(\mu_3\text{-O})(\text{O}_2\text{CC}_6\text{H}_3(\text{OH})_{0.29}(\text{NH}_2)_{0.71}\text{CO}_2)_3] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ) zeigen drei Masseverluste mit steigender Temperatur. Zunächst wird das im Netzwerk adsorbierte Wasser entfernt (Massenverlust: 30 %), was 13 Wassermolekülen pro Formeleinheit entspricht. Bei ~175 °C tritt ein weiterer Masseverlust von 50 % ein, dem die Zersetzung des Netzwerks zuzuordnen ist (theoretischer Massenverlust: 49.6 %, Zersetzungsprodukt: Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).



**Abbildung 4.3.19** Ergebnis der thermogravimetrischen Untersuchung der Verbindung Cr-MIL-101-NH<sub>2</sub>/OH.

### Methan-, Kohlenstoffdioxid- und Wassersorptionsmessungen

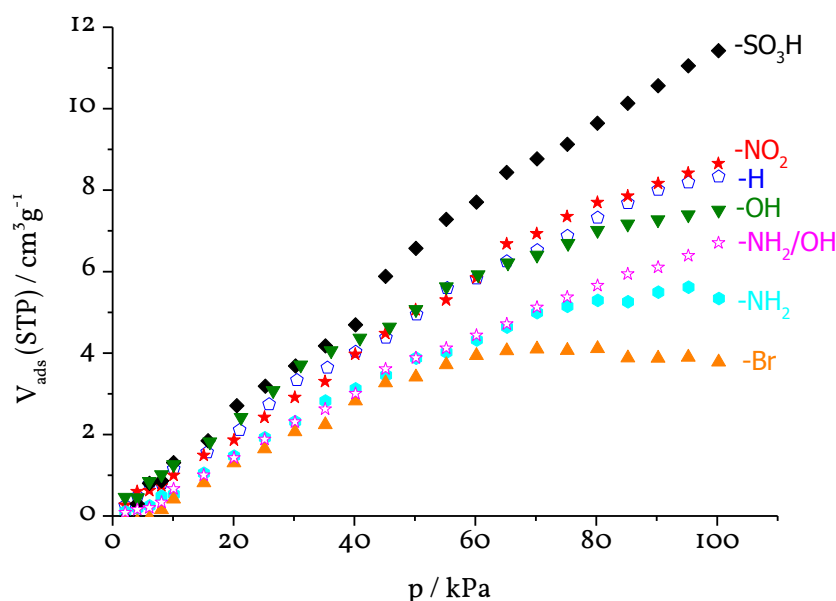
Im Folgenden werden die Ergebnisse der Kohlenstoffdioxid-, Methan- und Wassersorptionsmessungen von Cr-MIL-101 und dessen Derivate Cr-MIL-101-NO<sub>2</sub>, Cr-MIL-101-NH<sub>2</sub> und Cr-MIL-101-SO<sub>3</sub>H gezeigt.

### Methan-Sorptionsmessungen

Alle Methan-Sorptionsmessungen wurden bei 30 °C durchgeführt. Methan-Sorptionsmessungen an Cr-MIL-101 sind in der Literatur wenig beschrieben.<sup>136</sup> Diese Messungen und solche an anderen MOFs werden zum Großteil mittels Hochdruck-sorptionsmessungen durchgeführt.<sup>138,139</sup> Es zeigt sich, dass Cr-MIL-101 generell, unabhängig von der Funktionalisierung, eine sehr geringe Methanaffinität besitzt.<sup>140</sup> Cr-MIL-101-SO<sub>3</sub>H besitzt die größte Adsorptionskapazität. Würde man dieses Verhalten anhand der Polarität der Sulfogruppe erklären wollen, sollte man annehmen, dass die amino- und hydroxyfunktionalisierten Proben zumindest auch erhöhte Adssorpti-



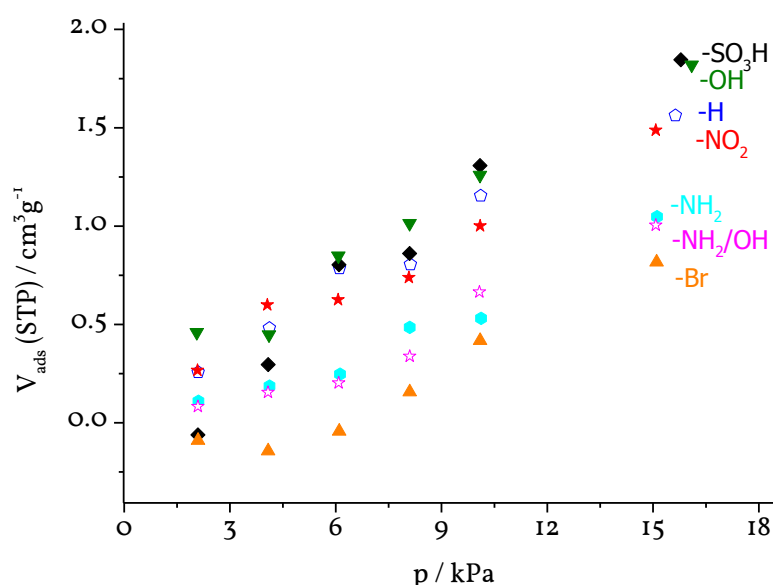
onkapazitäten besitzen. Jedoch folgt die Adsorptionskapazität keinem sichtbaren Trend in Abhängigkeit von den funktionellen Gruppen. Vergleich man die adsorbierte Methanmenge mit der adsorbierten Stickstoffmenge, so ergibt sich keine Übereinstimmung der Reihenfolge der Cr-MIL-101-Derivate. Da Methan im Gegensatz zu Stickstoff kein Quadrupolmoment besitzt, wechselwirkt es zum Großteil über Van-der-Waals-Wechselwirkungen mit dem Gerüst.



**Abbildung 4.3.20** Methansorptionsisothermen folgender Proben: Cr-MIL-101- $\text{SO}_3\text{H}$  ( $-\text{SO}_3\text{H}$ ), Cr-MIL-101- $\text{NO}_2$  ( $-\text{NO}_2$ ), Cr-MIL-101 ( $-\text{H}$ ), Cr-MIL-101- $\text{OH}$  ( $-\text{OH}$ ), Cr-MIL-101- $\text{NH}_2/\text{OH}$  ( $-\text{NH}_2/\text{OH}$ ), Cr-MIL-101- $\text{NH}_2$  ( $-\text{NH}_2$ ) und Cr-MIL-101- $\text{Br}$  ( $-\text{Br}$ ).

Der Vergleich mit Literaturwerten ist nur sehr schwer möglich, da der größte Teil der Methan-Sorptionsisothermen Hochdruckmessungen sind. Für unfunktionalisierten Cr-MIL-101 wurden Methansorptionsmessungen bis 200 bar durchgeführt.<sup>140</sup> Diese können an dieser Stelle jedoch nicht mit den hier gemessenen Werten verglichen werden, da eine publizierte Darstellung bei  $p/p_0=1$  ( $\sim 1$  bar) nicht angegeben ist. Verglichen mit einem auf Mangan(II)formiat basierenden MOF  $[\text{Mn}(\text{HCO}_2)_2(\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2)_{0.33}]$  mit einer Methansorptionskapazität von  $\sim 10 \text{ cm}^3 \text{g}^{-1}$ ,<sup>141</sup> liegen die hier vorgestellten Cr-MIL-101-Derivate in der gleichen Größenordnung. Mg-MOF-74 besitzt dahingegen eine Methan-Sorptionskapazität von  $V_{\text{ads}} = 28.1 \text{ mg}_{\text{Methan}}/\text{g}_{\text{MIL}}$  und liegt damit deutlich

über der größten hier gemessenen Methan-Sorptionskapazität (Cr-MIL-101-SO<sub>3</sub>H mit  $V_{\text{ads}} = 8.22 \text{ mg}_{\text{Methan}}/\text{g}_{\text{MIL}}$ ). Eine Ausschnittsvergrößerung des Bereichs bei kleinen Drücken (Abbildung 4.3.21) zeigt, dass Cr-MIL-101-OH, Cr-MIL-101-SO<sub>3</sub>H und Cr-MIL-101-NO<sub>2</sub> die zunächst größte Affinität gegenüber Methan besitzen, wobei Cr-MIL-101-OH bei hohen Drücken eine kleinere Gesamtsorptionskapazität zeigt, als Cr-MIL-101-SO<sub>3</sub>H und Cr-MIL-101-NO<sub>2</sub>.

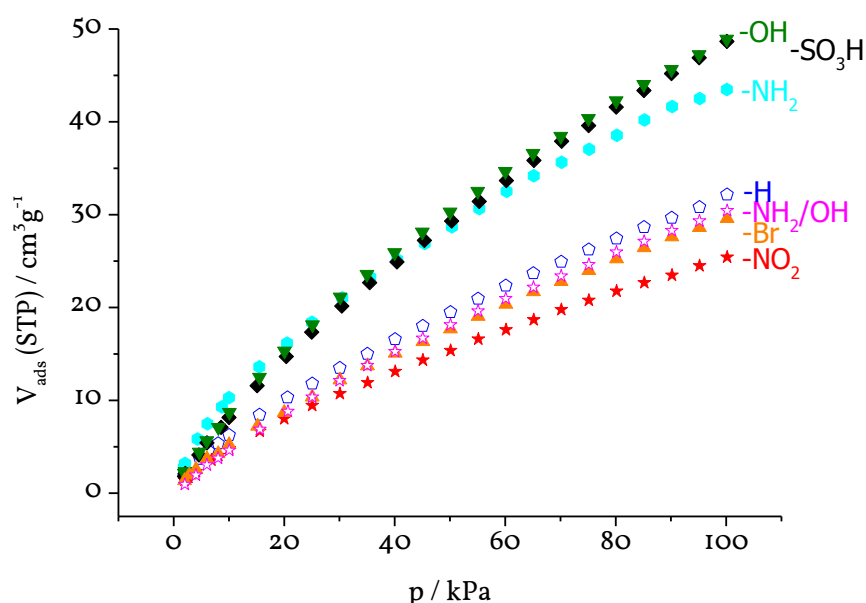


**Abbildung 4.3.21** Ausschnittsvergrößerung der Methansorptionsisothermen für folgende Proben: Cr-MIL-101-SO<sub>3</sub>H (-SO<sub>3</sub>H), Cr-MIL-101-NO<sub>2</sub> (-NO<sub>2</sub>), Cr-MIL-101 (-H), Cr-MIL-101-OH (-OH), Cr-MIL-101-NH<sub>2</sub>/OH (-NH<sub>2</sub>/OH), Cr-MIL-101-NH<sub>2</sub> (-NH<sub>2</sub>) und Cr-MIL-101-Br (-Br).

### Kohlenstoffdioxid-Sorptionsmessungen

Alle CO<sub>2</sub>-Sorptionsmessungen wurden bei 30 °C durchgeführt. Die gemessenen Cr-MIL-101-Proben besitzen zu CO<sub>2</sub> eine wesentlich größere Affinität als zu Methan. Hier zeigt sich, dass MOFs mit polaren Substituenten zu einer größeren CO<sub>2</sub>-Adsorptionskapazität neigen (Abbildung 4.3.22). Bei kleinen Drücken ist zu erkennen, dass die Cr-MIL-101-Derivate mit polaren Gruppen (Cr-MIL-101-OH, Cr-MIL-101-SO<sub>3</sub>H und Cr-MIL-101-NH<sub>2</sub>) schneller CO<sub>2</sub> aufnehmen, als die anderen Cr-MIL-101-Derivate (Abbildung 4.3.23). Hier kommt zusätzlich neben der Van-der-Waals-Wechselwirkung eine Wechselwirkung induziert durch das Quadrupolmoment des

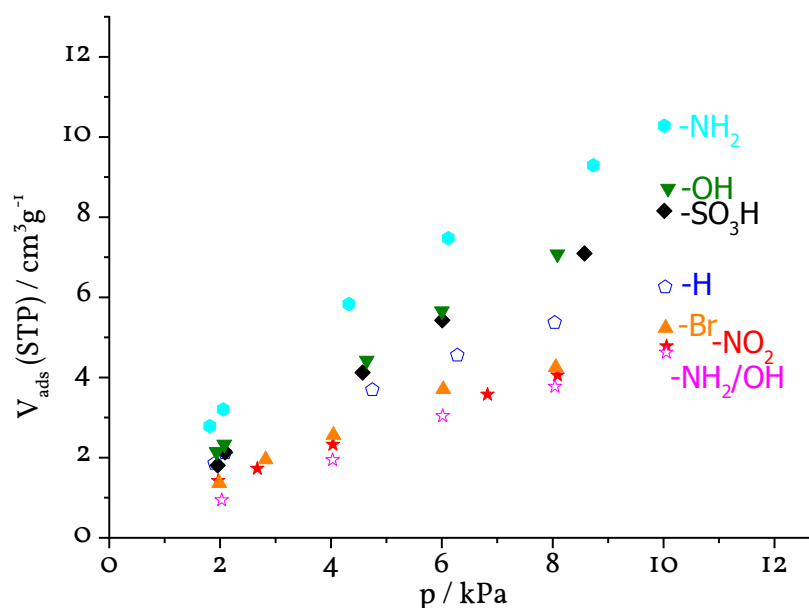
Kohlenstoffdioxids zu tragen. Dabei nimmt Cr-MIL-101-NH<sub>2</sub> aufgrund seiner Polarität schneller CO<sub>2</sub> auf, als Cr-MIL-101-SO<sub>3</sub>H obwohl es eine geringere Gesamtkapazität für Stickstoff besitzt. Dieser Trend beweist eine größere Affinität der polareren Cr-MIL-101-Derivate zu CO<sub>2</sub> gegenüber unfunktionalisiertem Cr-MIL-101, Cr-MIL-101-NH<sub>2</sub>/OH, Cr-MIL-101-Br und Cr-MIL-101-NO<sub>2</sub>, welche auch eine geringere Gesamtkapazität besitzen.



**Abbildung 4.3.22** Kohlenstoffdioxid-Adsorptionsisothermen folgender Proben: Cr-MIL-101-SO<sub>3</sub>H (-SO<sub>3</sub>H), Cr-MIL-101-NO<sub>2</sub> (-NO<sub>2</sub>), Cr-MIL-101 (-H), Cr-MIL-101-OH (-OH), Cr-MIL-101-NH<sub>2</sub>/OH (-NH<sub>2</sub>/OH), Cr-MIL-101-NH<sub>2</sub> (-NH<sub>2</sub>) und Cr-MIL-101-Br (-Br).

Die adsorbierte Menge Kohlenstoffdioxid für jedes Cr-MIL-101-Derivat ist in Tabelle 4.3.2.5 zu finden. Dabei besitzt (bezogen auf Gewichtsprozent (wt%)) Cr-MIL-101-OH mit 9.7 wt% eine ähnlich große CO<sub>2</sub>-Adsorptionskapazität, wie Al-MIL-53 (10.6 wt%).<sup>142</sup> In dem gleichen Bereich liegen Ni-STA-12 (9.9 wt%)<sup>143</sup> und ZIF-78 bzw. ZIF-82 (beide 9.1 wt%).<sup>109</sup> Die größte publizierte Adsorptionskapazität für MOFs besitzt Mg-MOF-74 mit 27.5 wt%.<sup>144,145</sup>

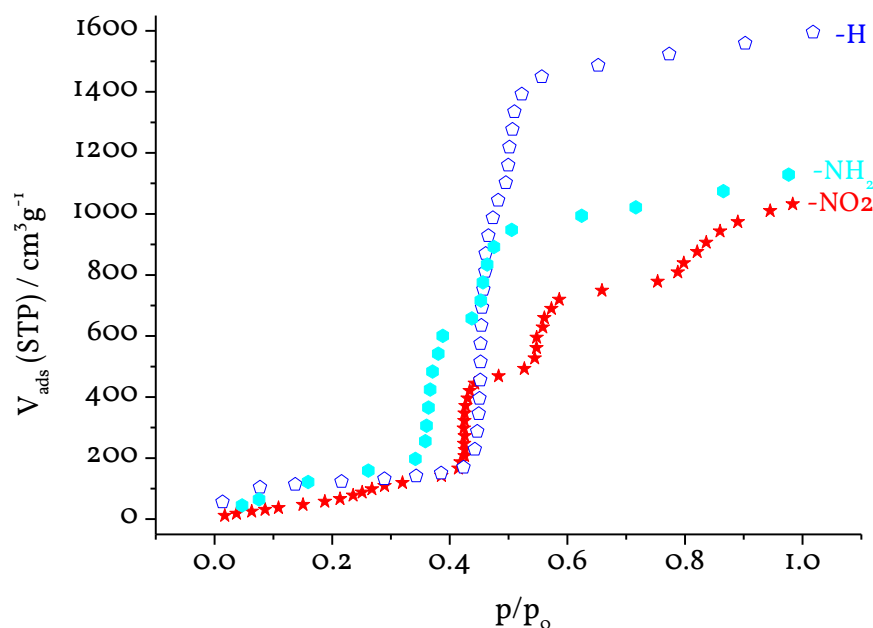
In der folgenden Abbildung 4.3.23 ist eine Ausschnittsvergrößerung für den Bereich bei kleinen Drücken dargestellt.



**Abbildung 4.3.23** Vergrößerte Darstellung der CO<sub>2</sub>-Adsorptionsisothermen bei niedrigen Drücken. Die schnellere CO<sub>2</sub>-Aufnahme von Cr-MIL-101-NH<sub>2</sub>, Cr-MIL-101-OH und Cr-MIL-101-SO<sub>3</sub>H gegenüber den anderen Cr-MIL-101-Derivaten beweist eine größere Affinität der polaren Gruppen gegenüber CO<sub>2</sub>.

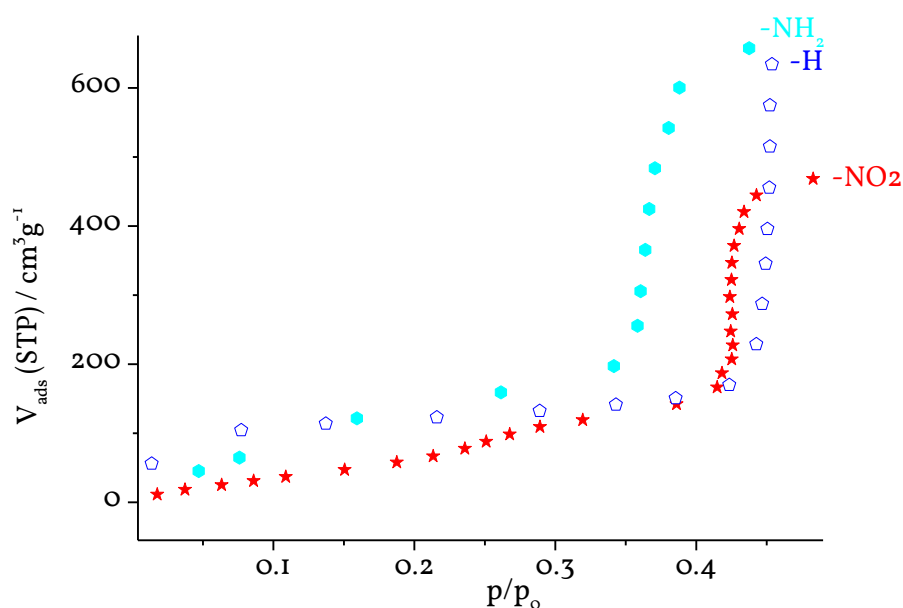
### Wasser-Sorptionsmessungen

Alle Wasser-Sorptionsmessungen wurden bei 30 °C in einem Belsorp-aqua der Firma BELInc. Japan durchgeführt. Die zugehörigen Desorptionsisothermen sind in Anhang 2 zu finden. Es zeigt sich, dass die untersuchten Cr-MIL-101-Derivate eine im Vergleich mit Kohlenstoffdioxid und Methan wesentlich größere Affinität gegenüber Wasser haben. Wasser besitzt kein Quadrupolmoment, jedoch eine außerordentlich starke Triebkraft, Wasserstoffbrückenbindungen zu bilden. Der Übersichtlichkeit halber werden im Folgenden nicht alle Adsorptionsisothermen pro Graph dargestellt. Zunächst wird unfunktionalisierter Cr-MIL-101 mit Cr-MIL-101-NO<sub>2</sub> und Cr-MIL-101-NH<sub>2</sub> verglichen (Abbildung 4.3.24).



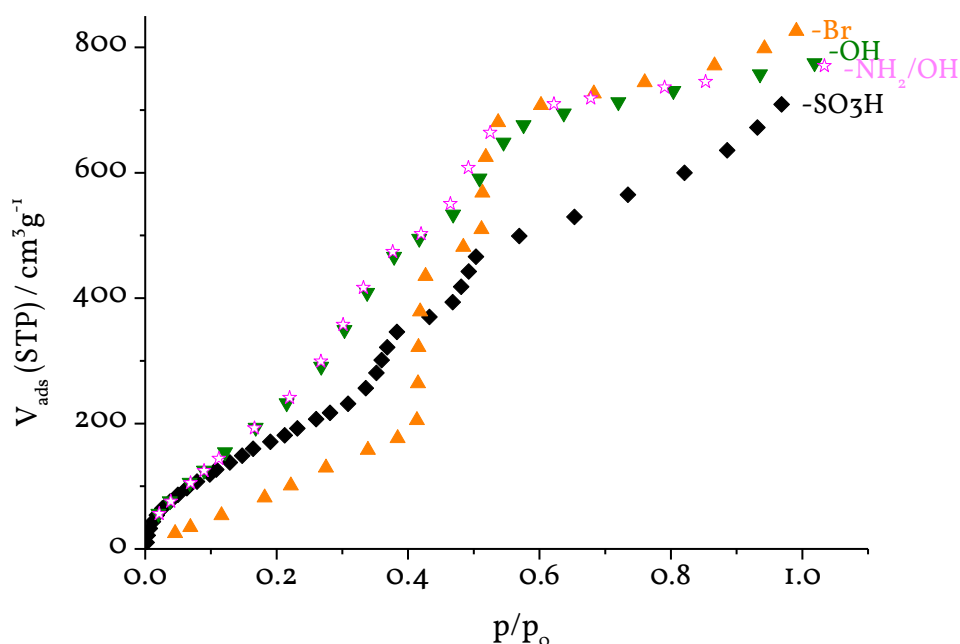
**Abbildung 4.3.24** Wasser-Adsorptionsisothermen für unfunktionalisierten Cr-MIL-101 (-H), Cr-MIL-101-NH<sub>2</sub> (-NH<sub>2</sub>) und Cr-MIL-101-NO<sub>2</sub> (-NO<sub>2</sub>).

Es zeigt sich, dass unfunktionalisierter Cr-MIL-101 die größte Wasseradsorptionskapazität besitzt. Eine Vergrößerung des Bereichs bei kleinen  $p/p_0$  (bis 0,6) zeigt, dass unfunktionalisierter Cr-MIL-101 zunächst schneller Wasser aufnimmt (bis  $p/p_0=0,1$ ) als die beiden anderen Derivate (Abbildung 4.3.25). Ab  $p/p_0=0,4$  zeigt sich ein drastischer Anstieg für Cr-MIL-101-NH<sub>2</sub>. Dies lässt vermuten, dass zunächst die Van-der-Waals-Wechselwirkung mit dem Gerüst überwiegt, dann jedoch die Wechselwirkungen über Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den zu adsorbierenden Wassermolekülen und den Amino- bzw. Nitrogruppen stärker zum Tragen kommen. Letztendlich nimmt unfunktionalisierter Cr-MIL-101 aufgrund seines größten Porenvolumens die größte Menge Wasser auf.



**Abbildung 4.3.25** Wasser-Adsorptionsisothermen für unktionalisierten Cr-MIL-101 (-H), Cr-MIL-101-NH<sub>2</sub> (-NH<sub>2</sub>) und Cr-MIL-101-NO<sub>2</sub> (-NO<sub>2</sub>) bei kleinen Drücken (bis  $p/p_0=0.6$ )

In Abbildung 4.3.26 sind die Wasser-Adsorptionsisothermen von Cr-MIL-101-OH, Cr-MIL-101-SO<sub>3</sub>H, Cr-MIL-101-NH<sub>2</sub>/OH und Cr-MIL-101-Br verglichen. Es zeigt sich, dass die polaren Derivate Cr-MIL-101-OH, Cr-MIL-101-NH<sub>2</sub>/OH und Cr-MIL-101-SO<sub>3</sub> bis  $p/p_0=0.4$  schneller Wasser adsorbieren als das unpolar Cr-MIL-101-Br. Auch hier spielen vermutlich Wasserstoffbrückenbindungen zwischen zu adsorbierenden Wassermolekülen und den polaren, funktionellen Gruppen eine große Rolle. Während Hydroxy-, Amino- und Sulfogruppen starke Wasserstoffbrückenbindungsdonoren und -akzeptoren sind, besitzt eine Bromidgruppe nur schwache Wasserstoffbrückenbindungsakzeptoreigenschaften. Die jedoch ungewöhnlich große Gesamt-CO<sub>2</sub>-Adsorptionsmenge von Cr-MIL-101-Br ( $V_{\text{ads}} = 585.62 \text{ gCO}_2/\text{mol}_{\text{MIL}}$ ) lässt darauf schließen, dass bei größeren  $p/p_0$  Van-der-Waals-Wechselwirkungen mit dem Gerüst deutlich an Gewicht zunehmen.



**Abbildung 4.3.26** Wasser-Adsorptionsisothermen für Cr-MIL-101-Br, Cr-MIL-101-OH, Cr-MIL-101-NH<sub>2</sub>/OH und Cr-MIL-101-SO<sub>3</sub>H.

Die zuvor gezeigten Wasser-Adsorptionsisothermen von unfunktionalisiertem Cr-MIL-101, Cr-MIL-101-NO<sub>2</sub>, Cr-MIL-101-NH<sub>2</sub>, Cr-MIL-101-SO<sub>3</sub>H, Cr-MIL-101-OH, Cr-MIL-101-NH<sub>2</sub>/OH und Cr-MIL-101-Br zeigen, dass die Cr-MIL-101-Derivate mit polaren funktionellen Gruppen eine größere Affinität gegenüber Wasser besitzen als die Cr-MIL-101-Derivate mit unpolaren bzw. keinen funktionellen Gruppen. Die Affinität ist vor allem bei kleinen  $p/p_0$  (bis  $p/p_0=0.4$ ) zu beobachten, wo primär Wechselwirkungen mit den funktionellen Gruppen im Vordergrund stehen. Bei höheren  $p/p_0$  treten verstärkt Van-der-Waals-Wechselwirkungen auf, welche immer schwerer gewichtet werden. Bei  $p/p_0=1$  ist das Wasser innerhalb des Porensystems kondensiert, wohingegen CO<sub>2</sub> und Methan gasförmig vorliegen. Dies ist ein weiterer Grund für die deutlich erhöhte Wasseraufnahme der Cr-MIL-101-Derivate.

In Tabelle 4.3.2.5 sind die aufgenommenen Mengen Methan, Kohlenstoffdioxid und Wasser für die verschiedenen Cr-MIL-101-Derivate dargestellt. Will man die Cr-MIL-101-Derivate untereinander vergleichen, so eignet sich vor allem die Darstellung adsorbierte Menge pro Mol eingesetzten Cr-MIL-101-Derivats. Es zeigt sich, wie auch

schon aus den Einzelmessungen ersichtlich, dass die generelle Affinität von Cr-MIL-101 und seinen Derivaten gegenüber Wasser wesentlich größer ist als gegenüber Kohlenstoffdioxid. Jedoch muss man bei den Vergleichen beachten, dass sowohl CO<sub>2</sub> als auch Methan gasförmig und Wasser flüssig innerhalb der Poren vorliegen.

**Tabelle 4.3.2.5** Darstellung der adsorbierten Menge Gas (Methan, Kohlenstoffdioxid, Wasser) für verschiedene Cr-MIL-101-Derivate. Die bei den Wasser-Sorptionsmessungen dargestellten Werte in Klammern zeigen die bereits publizierten Werte für die entsprechenden Derivate.

Cr-MIL-101-Derivat	V <sub>Ads.</sub> [ <b>mg</b> <sub>ads. Gas</sub> / g <sub>MIL</sub> ]	V <sub>Ads.</sub> [ <b>g</b> <sub>ads. Gas</sub> / mol <sub>MIL</sub> ]
<b>CH<sub>4</sub>-Messungen bei 30 °C</b>		
-H	6.01	4.33
-NO <sub>2</sub>	6.25	5.36
-NH <sub>2</sub>	3.85	2.96
-SO <sub>3</sub> H	8.22	7.89
-OH	5.41	4.15
-NH <sub>2</sub> /OH	4.86	3.73
-Br	2.74	2.44
<b>CO<sub>2</sub>-Messungen bei 30 °C</b>		
-H	63.7	45.86
-NO <sub>2</sub>	50.4	43.24
-NH <sub>2</sub>	86.2	66.21
-SO <sub>3</sub> H	96.4	92.54
-OH	96.8	74.34
-NH <sub>2</sub> /OH	60.2	46.17
-Br	58.3	51.89
<b>H<sub>2</sub>O-Messungen bei 30 °C</b>		
-H	1599 (1200 <sup>134</sup> bzw. 1600 <sup>146</sup> )	1151.0
-NO <sub>2</sub>	1032 (950) <sup>134</sup>	885.4
-NH <sub>2</sub>	1131 (930) <sup>134</sup>	868.6
-SO <sub>3</sub> H	709 (640) <sup>134</sup>	680.6
-OH	775	595.2
-NH <sub>2</sub> /OH	770	591.3
-Br	822	786.7



## 4.4 Post-synthetische Modifizierung

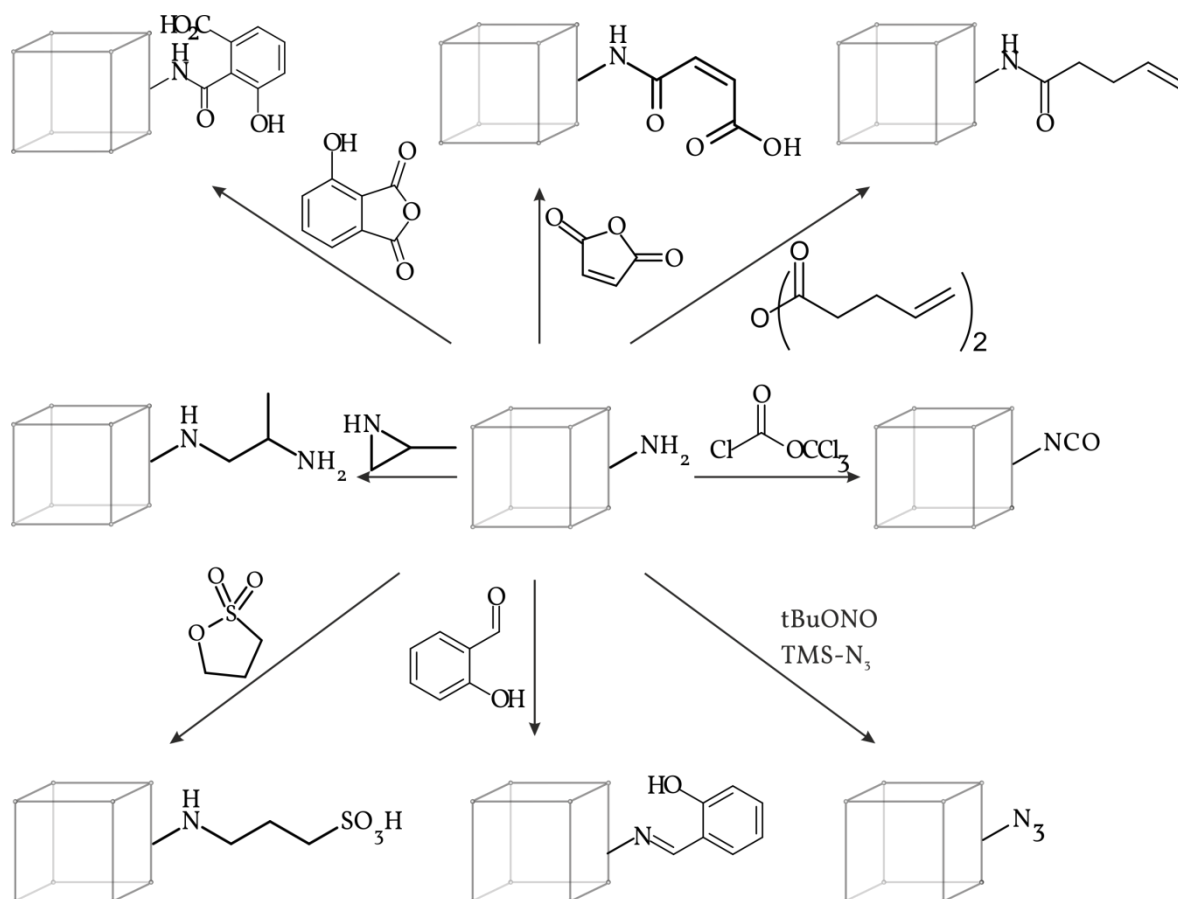
Die post-synthetische Modifizierung (PSM) hat sich als eines der effektivsten Werkzeuge zur Funktionalisierung von MOFs bewährt.<sup>39,44</sup> Das Prinzip der PSM ist denkbar einfach: Zunächst wird ein MOF synthetisiert, welcher auch über eine kleine einfache funktionelle Gruppe ( $-\text{NH}_2$ ,  $-\text{OH}$ , etc.) verfügen kann. Dieser wird in der eigentlichen PSM-Reaktion nach Vorbild der organischen Chemie weiter modifiziert. Durch die post-synthetische Modifizierung ist es möglich, gezielt funktionelle Gruppen einzubringen und damit die Chemie des Porenraumes zu beeinflussen.

Voraussetzung für post-synthetische Modifizierungs- und Funktionalisierungsreaktionen der MOFs liegen auf der Hand:<sup>38</sup> Der MOF muss ausreichend porös sein und allen Reaktanden die Diffusion in die Poren und den Produkten das Herausdiffundieren ermöglichen. Des Weiteren müssen funktionelle Gruppen bzw. reaktive Stellen vorhanden sein, die sich in einer post-synthetischen Reaktion modifizieren lassen. Der MOF muss stabil gegenüber den Reaktionsbedingungen sein, z.B. bei einer elektrophilen Aromatennitrierung in einem stark sauren Milieu. Zusätzlich muss der MOF stabil gegenüber allen Nebenprodukten sein, die entstehen. So kommt es bei Substitutionsreaktionen oft zu einer Abspaltung von Halogenwasserstoffverbindungen, so dass eine Stabilität gegenüber einem sauren Milieu notwendig wird. Diese Voraussetzungen diktieren klar die Grenzen der PSM.

### Post-synthetische Modifizierung der organischen Baueinheit

Als ideale Funktionalität für die PSM hat sich die Aminogruppe herausgestellt.<sup>44</sup> Durch ihre Nukleophilie kann sie in einer Vielzahl von Reaktionen umgesetzt werden. Einige Beispiele sind in Abbildung 4.4.1 dargestellt. Die dargestellten Reaktionen umfassen den gängigsten Teil publizierter post-synthetischer Modifizierungsreaktionen an den organischen Linker-Molekülen: lösungsmittelbasierte Umsetzungen mit Anhydriden, Ringöffnungsreaktionen und Umwandlung der Aminogruppe (bzw. funktionellen Gruppe) in noch reaktivere Spezies. Des Weiteren wird die lösungsmit-

telfreie Gasphasendiffusion zur PSM beschrieben. Auf diese Reaktionen soll im Folgenden eingegangen werden. Außerdem wird auf die post-synthetische Modifizierung der anorganischen Baueinheiten am Beispiel von Al-MIL-53 eingegangen.

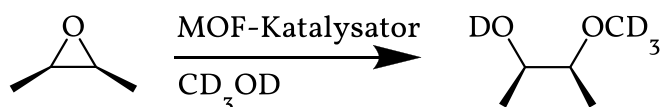


**Abbildung 4.4.1** Exemplarische Darstellung einiger literaturbekannter Umsetzungen eines aminofunktionalisierten MOFs mit verschiedenen Reagenzien: kovalente Ringöffnungsreaktionen mit 1-Propansulton (unten links) und 2-Methylaziridin (mitte links)<sup>147</sup> und Umsetzungen mit Anhydriden (mit 3-Hydroxyphthalsäureanhydrid (oben links),<sup>94</sup> mit Maleinsäureanhydrid (oben mitte)<sup>43</sup> und mit 4-Pentensäureanhydrid (oben rechts)<sup>124</sup>). Des Weiteren lässt sich die Aminogruppe mit Phosgen (mitte rechts)<sup>80</sup> oder tert-Butylnitrit und Trimethylsilylazid (unten rechts)<sup>126</sup> in noch reaktivere Spezies umwandeln. Eine lösungsmittelfreie, mittels Gasphasendiffusion durchgeführte PSM mit Salicylaldehyd (unten mitte) ist dargestellt.<sup>148</sup> Zur Vereinfachung ist das MOF-Netzwerk als Würfel dargestellt und nur die Aminogruppe des Linkers gezeigt bzw. deren modifiziertes Pendant.

Durch Reaktion von UCM-1-NH<sub>2</sub> mit 3-Hydroxyphthalsäureanhydrid konnte das entsprechende amid-funktionalisierte UCM-1-Derivat hergestellt werden (Abbildung 4.4.1, oben links).<sup>94</sup> In einer weiteren Reaktion mit Eisen(III)acetylacetonat in Chloroform bei Raumtemperatur wurde das Fe<sup>3+</sup>-Kation an die Hydroxy- und Car-

bonylgruppe der Amidbindung koordiniert. Dieses Derivat wurde als Katalysatoren für die Mukaiyama-Aldoladdition getestet, welche durch Lewis-Säuren katalysiert werden. Während ohne Katalysator die Reaktion in äußerst geringen Ausbeuten (<1 %) verläuft, beobachtet man nach Katalysatorzugabe Ausbeuten von über 70 %.

Die Umsetzung von Al-MIL-53-NH<sub>2</sub> mit Maleinsäureanhydrid lieferte das entsprechende Amid (Abbildung 4.4.1, oben mitte).<sup>43</sup> Das so hergestellte Al-MIL-53-Derivat eignet sich als Organokatalysator in der Methanolierung von *cis*-2,3-Epoxybutan (Abbildung 4.4.2). Es zeigte sich, dass dieses Al-MIL-53-Derivat, aufgrund seiner Brønsted-Acidität, herausragende katalytische Eigenschaften mit Umsetzungen von bis zu 100% gegenüber dieser Reaktion besitzt. Des Weiteren stabilisiert es durch seine Doppelbindung auftretende Intermediate. Der Katalysator besitzt die Vorteile, einfach regeneriert werden zu können und keine Abfallprodukte zu erzeugen. Er wurde aufgrund seiner Eigenschaften für weitergehende Methanolierungen verschiedener Epoxide eingesetzt und zeigte fast überall sehr gute Umsetzungen.



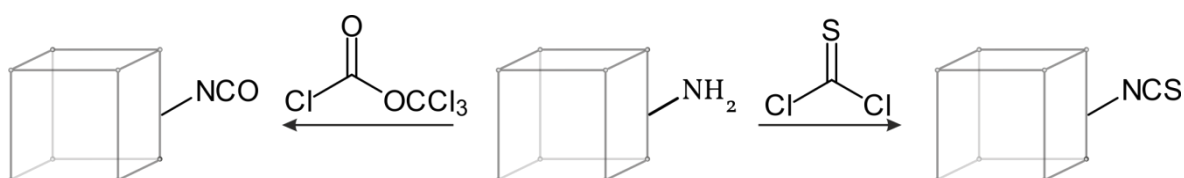
**Abbildung 4.4.2** Methanolierung von *cis*-2,3-Epoxybutan. Diese Reaktion wird durch den durch Reaktion von Al-MIL-53-NH<sub>2</sub> mit Maleinsäureanhydrid hergestellten MOF-Katalysator aufgrund seiner Brønsted-Acidität katalysiert.

Durch Reaktion UMCM-1-NH<sub>2</sub> mit 4-Pentensäureanhydrid wird eine terminale Doppelbindung in das Gerüst eingebracht (Abbildung 4.4.1, oben rechts). Diese lässt sich in einer inversen Diels-Alder [4+2] Cycloaddition mit 1,2,4,5-Tetrazin-3,6-dicarboxylat umsetzen.<sup>124</sup>

Kovalente Ringöffnungsreaktionen können jedoch nicht nur mit cyclischen Anhydriden, sondern auch mit anderen heteroatom-tragenden Ringen durchgeführt werden. Durch Reaktion der basischen Aminogruppe mit 1,3-Propansulton (Abbildung 4.4.1, unten links) kann eine saure, terminale Sulfonatgruppe in das Gerüst eingebracht werden. Durch Reaktion der Aminogruppe mit 2-Methylaziridin (Abbildung

4.4.1, mitte links) kann eine Alkylaminogruppe eingeführt werden und somit sterisch-anspruchsvollen Reaktanden die Reaktion mit der Aminogruppe ermöglichen.<sup>147</sup>

Die Umwandlung der Aminogruppe in noch reaktivere Spezies bietet die Möglichkeit, reaktionsträge Substrate mit dem MOF-Gerüst reagieren zu lassen. Der aminofunktionalisierte MOF Al-MIL-53-NH<sub>2</sub> konnte durch Umsetzung mit Diphosgen bzw. Thiophosgen in den entsprechenden isocyanat- (Abbildung 4.4.3, links) bzw. isothiocyanatfunktionalisierten (Abbildung 4.4.3, rechts) MOF umgesetzt werden.<sup>80</sup> Isocyanate reagieren mit Aminen zu Harnstoffderivaten und mit Alkoholen zu Urethanen.<sup>149</sup> Durch Reaktion mit Wasser entsteht eine Carbaminsäure, welche jedoch unter Abspaltung von CO<sub>2</sub> wieder zum Amin reagiert. Die Isothiocyanate reagieren entsprechend zum jeweiligen Thio-Analogon.



**Abbildung 4.4.3** Überführung einer Aminogruppe in ein Isocyanat mit Diphosgen (links) und in ein Isothiocyanat mit Thiophosgen (rechts).

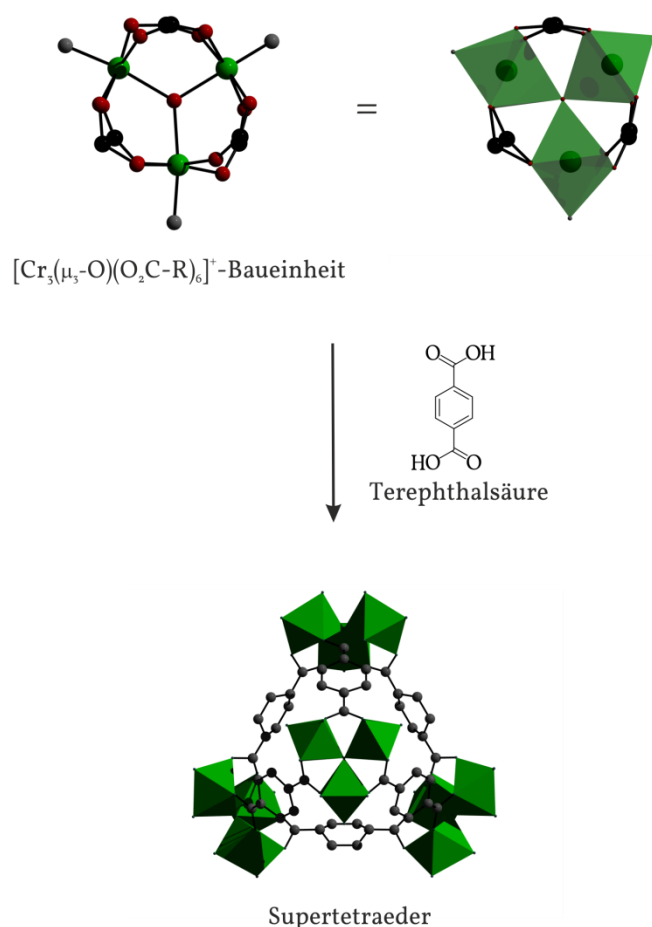
Durch Reaktion der Aminogruppen in DMOF-NH<sub>2</sub> ([Zn<sub>2</sub>(bdc-NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(DABCO)], bdc= 1,4-Benzoldicarboxylat) mit tert-Butylnitrit und Trimethylsilylazid lassen sich diese zu Aziden umsetzen.<sup>126</sup> Der N<sub>3</sub>-funktionalisierte MOF lässt sich so für 1,3-dipolare Huisgen-Cycloadditionsreaktionen (*click*-Chemie) mit terminalen Alkinen zu 1,2,3-Triazolen einsetzen (siehe Kapitel 4.2).

Lösungsmittelfreie post-synthetische Modifizierungsreaktionen -NH<sub>2</sub>-funktionalisierter MOFs können mittels Gasphasendiffusion durchgeführt werden (Abbildung 4.4.1, unten).<sup>148</sup> So konnte IRMOF-3 mit Salicylaldehyd (Sdp. 197 °C) zum entsprechenden Imin umgesetzt werden. Die Reaktion findet bei 100 °C im statischen Vakuum statt und verläuft quantitativ. Es konnte gezeigt werden, dass, im Vergleich zur lösungsmittelbasierten Reaktion, die Ausbeuten verbessert und Reaktionszeiten drastisch verkürzt werden konnten.

**Post-synthetische Modifizierung der anorganischen Baueinheit**

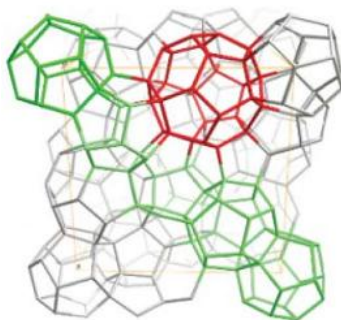
Die post-synthetische Modifizierung der anorganischen Baueinheiten wurde für u.a. für Al-MIL-53 berichtet.<sup>150</sup> Die MIL-53-Struktur besteht aus über Hydroxylgruppen *trans*-eckenverknüpften Oktaedern von  $M^{3+}$  (M = Metall, z.B. Fe, Al, Cr), die Ketten bilden. Diese sind miteinander über (funktionalisierte) Terephthalationen verknüpft. Die Hydroxylgruppen können mit 1,1'-Ferrocendiyldimethylsilan zum *O*-verbrückten Silylderivat umgesetzt werden.<sup>150</sup> Das so erhaltene, redox-aktive Al-MIL-53-Derivat konnte in ersten Versuchen als Katalysator für die selektive Oxidation von Benzol zu Phenol (Umsetzung ~15 %) eingesetzt werden.

Cr-MIL-101 hat sich aufgrund seiner Porosität sowie seiner außergewöhnlichen thermischen und chemischen Stabilität als idealer Kandidat für post-synthetische chemische Modifizierungsreaktionen herausgestellt. Die anorganische Baueinheit von Cr-MIL-101 besteht aus drei  $Cr^{3+}$ -Kationen, welche über ein  $\mu_3-O^{2-}$  Ion verknüpft sind (Abbildung 4.4.4).<sup>133,151</sup>



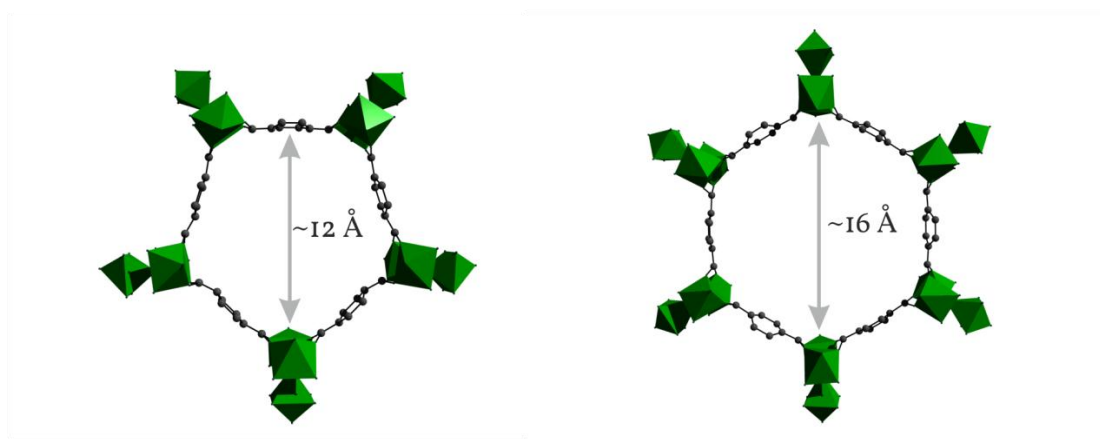
**Abbildung 4.4.4** Schematischer Aufbau der MIL-101-Struktur. Ein dreiwertiges Metallkation bildet mit Terephthalat- und Lösungsmittel-Sauerstoffatomen eine  $[\text{Cr}_3(\mu_3\text{-O})(\text{O}_2\text{C-R})_6]^+$ -Baueinheit. Die Baueinheiten sind untereinander durch Terephthalatmoleküle verknüpft und bilden einen Supertetraeder. Werden viele Supertetraeder wiederum durch Terephthalatmoleküle verknüpft, bildet sich ein dreidimensionales Netzwerk.

Jedes Chromkation wird zusätzlich von vier Carboxylatsauerstoffatomen koordiniert. Die Koordinationssphäre der gebildeten  $[\text{Cr}_3(\mu_3\text{-O})(\text{O}_2\text{C-R})_6]^+$ -Baueinheit wird durch Wassermoleküle und ein Hydroxyanion vervollständigt. Diese Baueinheiten sind über Terephthalatlinker zu mikroporösen Supertetraedern verknüpft. Werden viele Supertetraeder wiederum über Terephthalatmoleküle verknüpft, erhält man ein poröses, dreidimensionales Netzwerk. Die Verknüpfung der Supertetraeder entspricht eine bei Zeolithen beobachtete Netzwerkstruktur. Diese wird als MTN-Struktur bezeichnet (MTN= mobile socony thirty nine, Abbildung 4.4.5), welche von dem *high-silica* Zeolith ZSM-39 bekannt ist.<sup>152</sup>



**Abbildung 4.4.5** Schematische Darstellung der MTN-Struktur. Diese wird von zwei Käfigtypen ausgebildet: Dodekaedrische Käfige ( $5^{12}$ ), die aus zwölf Fünfferringen aufgebaut sind (grün) und hexakaidekaedrische Käfige ( $5^{12}6^4$ ) die aus zwölf Fünfer- und vier Sechseringen aufgebaut sind (rot).<sup>64</sup> Die Ecke eines jeden Käfigs entspricht einem Supertetraeder (siehe Abbildung 4.4.4).

In der Struktur werden zwei Typen von mesoporösen Käfigen beobachtet. Der kleinere Käfig wird ausschließlich aus zwölf fünfeckigen Ringen mit einem Fensterdurchmesser von  $\sim 12 \text{ \AA}$  gebildet wodurch ein dodekaedrischer Käfig mit einem Durchmesser von  $\sim 29 \text{ \AA}$  erhalten wird. Der größere Käfig besteht aus zwölf fünf- und vier sechseckigen Ringen mit einem Durchmesser (sechseckig) von  $\sim 16 \text{ \AA}$ . Der gebildete  $5^{12}6^4$  hexakaidekaederische Käfig weist einen Durchmesser von  $\sim 34 \text{ \AA}$  auf (Abbildung 4.4.5 und Abbildung 4.4.6).



**Abbildung 4.4.6** Darstellung der 5er und 6er Ringe, aus denen die Käfige in der MIL-101-Struktur aufgebaut sind.

Aufgrund der mikroporösen Supertetraeder und mesoporösen Käfige sowie des dreidimensionalen Netzwerkaufbaus besitzt Cr-MIL-101 eine ungewöhnlich große spezifische Oberfläche von  $S_{\text{BET}} \approx 4000 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ . Durch die relativ großen Käfigöffnungen

können Gastmoleküle diffundieren. So wurde als proof-of-concept gezeigt, dass selbst große Gäste wie das Keggin-Ion ( $K_7PW_{11}O_{40}$ ) in den Käfigen Platz finden.<sup>133</sup> Aber auch chemische Modifizierungen sind innerhalb der großen Käfige möglich.<sup>41</sup> Cr-MIL-101 ( $[Cr_3(OH)(H_2O)_2(\mu_3-O)(O_2CC_6H_4CO_2)_3 \cdot nH_2O]$ ) enthält zwei koordinierte Wassermoleküle pro Formeleinheit, die durch geeignete Liganden substituiert werden können.<sup>40</sup> Eine weitere herausragende Eigenschaft ist die außergewöhnliche Stabilität. So ist Cr-MIL-101 gegenüber jedem gängigen, organischen Lösungsmittel beständig.<sup>64</sup> Thermogravimetrische Analysen zeigen erst eine Zersetzung bei Temperaturen über 270 °C. Wird Cr-MIL-101 sieben Tage mit kochendem Wasser behandelt, so zeigt sich kein Kristallinitätsverlust, auch die spezifische Oberfläche ändert sich nicht.<sup>64</sup> Wird jedoch der pH-Wert erhöht, reagieren die Chromkationen zu Chrom(III)hydroxid oder über pH=12 zu  $[Cr(OH)_6]^{3-}$ .<sup>153</sup> Möchte man Cr-MIL-101 post-synthetisch modifizieren, muss man die Bedingungen sorgfältig wählen, so dass weder das Lösungsmittel, noch Reaktionsprodukte  $OH^-$ -Ionen erzeugen oder freisetzen.

Bisher wurden wenige post-synthetische Modifizierungsreaktionen von Cr-MIL-101 gezeigt. So wurde durch Ligandenaustausch die anorganische Baueinheit modifiziert<sup>40</sup> oder durch elektrophile Aromatensubstitution der organische Linker.<sup>41</sup> Des Weiteren können Gäste in das Porensystem eingelagert werden. Die Anwendung von Cr-MIL-101 in der GC- und HPLC-gestützten Trennung wurde zudem beschrieben.<sup>154,155</sup>

Die anorganische Baueinheit konnte durch Koordination eines chiralen, mit Pyridin-funktionalisierten Prolins in Chloroform modifiziert werden, wodurch ein katalytisch-aktives Zentrum erzeugt wurde.<sup>47</sup>

Die organische Baueinheit von Cr-MIL-101 kann mittels Nitriersäure zu Cr-MIL-101-NO<sub>2</sub> umgesetzt werden. Die Reaktion verläuft in stark saurem Milieu ohne Kristallinitätsverlust.<sup>41</sup> Die so eingeführte Nitrogruppe kann mit Zinnchlorid in Ethanol reduziert und in Acetonitril mit Ethylisocyanat weiter derivatisiert werden. Die große Stabilität gegenüber Säure ist allerdings nur bei Cr-MIL-101 gegeben. Die Aluminium- bzw. Eisenderivate zersetzen sich unter analogen Reaktionsbedingungen.<sup>44</sup>



Die Einlagerung von Gastspezies kann streng genommen nicht zu den PSM-Reaktionen gezählt werden, da keine chemische Modifizierung des Gerüsts durchgeführt wird. Der Großteil der publizierten Reaktionen fokussiert sich auf die Einlagerung katalytisch-aktiver Platin- und Palladiumnanopartikeln.<sup>40,156,157,158</sup> Auch andere katalytisch-aktive Spezies wie Phthalocyanine konnten eingelagert und deren katalytische Aktivität nachgewiesen werden.<sup>159,160</sup>

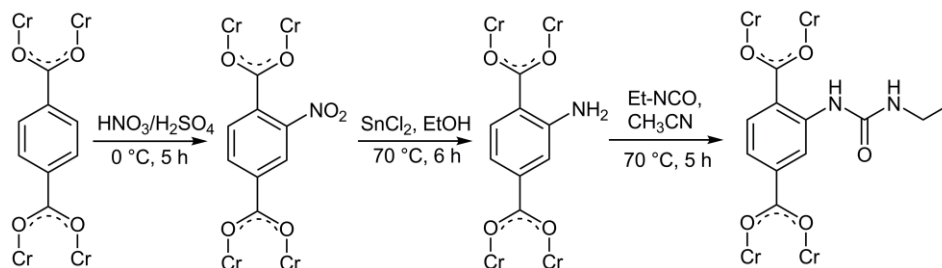
Des Weiteren konnte Cr-MIL-101 erfolgreich für die gaschromatographische Trennung von Xylolderivaten und für die HPLC-gestützte Trennung von Fullerenen eingesetzt werden.<sup>154,155</sup>

Die hier beschriebenen strukturellen und chemischen Eigenschaften machen Cr-MIL-101 zu einem idealen Kandidaten zur Erforschung neuer post-synthetischer Modifizierungsreaktionen. Im folgenden Kapitel wurde Cr-MIL-101 zu diesem Zweck eingesetzt.

#### 4.4.1 Direct covalent post-synthetic chemical modification of Cr-MIL-101 using nitrating acid

S. Bernt, V. Guillerm, C. Serre, N. Stock, *Chem. Commun.* **2011**, 47, 2838–2840.

Cr-MIL-101 wurde aufgrund seiner herausragenden chemischen Stabilität gewählt, um eine elektrophile Aromatennitrierung durchzuführen (Abbildung 4.4.7). Die Reaktion erfolgte in Nitriersäure unter Eiskühlung und kann je nach Reaktionszeit quantitativ oder partiell durchgeführt werden. Röntgenpulverdiffraktometrische (XRPD) Messungen nach der Reaktion bestätigten den Erhalt der Kristallinität. Des Weiteren wurde gezeigt, dass das resultierende Cr-MIL-101-NO<sub>2</sub> auch direkt mittels Hydrothermalsynthese hergestellt werden kann. Die Verbindung besitzt eine spezifische Oberfläche von  $S_{\text{BET}} = 1425 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  und liegt damit deutlich unter der des eingesetzten Cr-MIL-101 mit  $S_{\text{BET}} = 2600 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ . Die Reduktion mittels Zinn(II)chlorid-Dihydrat bei 70 °C in Ethanol führte quantitativ zur aminoderivatisierten Verbindung Cr-MIL-101-NH<sub>2</sub> und nach Aktivierung mittels Salzsäure und Ethanol wurde eine spezifische Oberfläche von  $S_{\text{BET}} = 2300 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  ermittelt. Die Reaktivität der Aminogruppe wurde durch Derivatisierung mit Ethylisocyanat in Acetonitril bei 70 °C nachgewiesen, was eine Abnahme der spezifischen Oberfläche auf  $S_{\text{BET}} = 1327 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  zur Folge hatte. Alle Produkte wurden ausführlich mittels IR-Spektroskopie und – nach Auflösung des MOFs und Extraktion des Linkers – <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch charakterisiert. Durch diese Methode wurde ein äußerst stabiler MOF weiteren post-synthetischen Modifizierungsreaktionen zugänglich gemacht. Zusätzliche Informationen sind in Anhang 3 zu finden.



**Abbildung 4.4.7** Schematische Darstellung der post-synthetischen Modifizierung von Cr-MIL-101.

Cite this: *Chem. Commun.*, 2011, **47**, 2838–2840

www.rsc.org/chemcomm

## COMMUNICATION

## Direct covalent post-synthetic chemical modification of Cr-MIL-101 using nitrating acid†

Stephan Bernt,<sup>a</sup> Vincent Guillermin,<sup>b</sup> Christian Serre<sup>b</sup> and Norbert Stock<sup>\*a</sup>

Received 20th October 2010, Accepted 7th January 2011

DOI: 10.1039/c0cc04526h

**For the first time, functionality has been covalently introduced into the Cr-MIL-101 network by post-synthetic modification of the terephthalate linker molecule through nitration. The nitro group was reduced and the amino group was reacted with ethyl isocyanate to yield the corresponding urea derivative.**

Metal–organic frameworks (MOFs) have gained widespread attraction due to their striking physical and chemical properties such as pore size distribution, surface properties and chemical functionality. They exhibit large, regular and accessible pores and have been studied in many fields such as drug release, gas storage and separation and catalysis.<sup>1–4</sup> MOFs are constructed from inorganic building units, *e.g.* metal ions or metal–oxygen clusters or chains, which are connected by organic linkers.<sup>5</sup> With the choice of the linker molecules the pore size, the chemical functionality and physical properties can be varied.<sup>6</sup>

A very promising method to introduce functionality is the post-synthetic modification of MOFs.<sup>7</sup> This can be achieved *via* coordination of a functionalized ligand (*e.g.* amines) to unsaturated metal sites or by ligand substitution.<sup>4</sup> Another well established method is the covalent modification of functional groups attached to the linker molecule.<sup>8</sup> This has been previously shown by introducing functionalized linkers, mainly containing –NH<sub>2</sub> groups.<sup>9–11</sup> Especially the amino group is suitable for further modification reactions. Other reactions that have been reported are nucleophilic addition of isocyanates to yield the urea derivatives or condensation reactions with phosgene/thio-phosgene to yield the isocyanates/isothiocyanates.<sup>12</sup> Other post-synthetic functionalization reactions starting from aldehyde,<sup>13</sup> hydroxyl<sup>14</sup> or azide groups<sup>15</sup> have been reported, which include the reduction of aldehyde groups and the formation of imines.

Although some amino-functionalized MOFs can be obtained directly by replacing the unfunctionalized by the corresponding functionalized linker, *i.e.* terephthalic acid by aminoterephthalic acid, this is not always easily accomplished. Especially for compounds that are synthesized at high temperatures some functional groups cannot be incorporated since the starting material decomposes during the synthesis.

Some of us reported the compound MIL-101 (MIL = Matériaux de l'Institut Lavoisier).<sup>16</sup> Cr-MIL-101, [Cr<sub>3</sub>F(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>-(μ<sub>3</sub>-O)(O<sub>2</sub>CC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>] $\cdot$ *n*H<sub>2</sub>O, is outstanding due to its high thermal and chemical stability and its large apparent surface area. It forms a zeotypic MTN network and exhibits two large accessible mesoporous cages accessible through microporous windows and is therefore an interesting candidate for post-synthetic modification reactions.<sup>4</sup> Since Cr-MIL-101 is synthesized under hydrothermal conditions above 200 °C, the use of aminoterephthalic acid leads to its decomposition and thus, so far, no successful synthesis of the amino-derivative of Cr-MIL-101 could be obtained.

Here we report the first post-synthetic modification of a MOF by electrophilic aromatic substitution, *i.e.* the nitration of Cr-MIL-101 to Cr-MIL-101–NO<sub>2</sub> using nitrating acid and the subsequent reduction to the amino functionalized Cr-MIL-101–NH<sub>2</sub>. Furthermore, we present the direct synthesis of Cr-MIL-101–NO<sub>2</sub> under hydrothermal conditions.

Cr-MIL-101 was initially synthesized starting from Cr(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O and terephthalic acid *via* hydrothermal reaction according to the literature.<sup>16</sup> Cr-MIL-101–NO<sub>2</sub> was synthesized by nitration of Cr-MIL-101 using nitrating acid (HNO<sub>3</sub> conc. and H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> conc.) for five hours under ice cooling (named Cr-MIL-101–NO<sub>2</sub>(1)).‡ The direct synthesis of Cr-MIL-101–NO<sub>2</sub> is achieved by a hydrothermal reaction of CrCl<sub>3</sub> and nitroterephthalic (H<sub>2</sub>BDC–NO<sub>2</sub>) acid (molar ratio CrCl<sub>3</sub> : H<sub>2</sub>BDC–NO<sub>2</sub> : H<sub>2</sub>O = 1.6 : 1 : 278) at 180 °C for 96 hours (named Cr-MIL-101–NO<sub>2</sub>(2)). In both cases several activation steps using water and ethanol in a microwave oven at 150 °C for 1 h were performed. Subsequently, the nitro groups were reduced to amino groups using SnCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O and ethanol for 6 h at 70 °C to yield Cr-MIL-101–NH<sub>2</sub> (Fig. 1). Noteworthy, an amorphous Sn-containing product is observed in Cr-MIL-101–NH<sub>2</sub> by EDX measurements, which is removed through dissolution using concentrated hydrochloric acid followed by a treatment with H<sub>2</sub>O and EtOH.

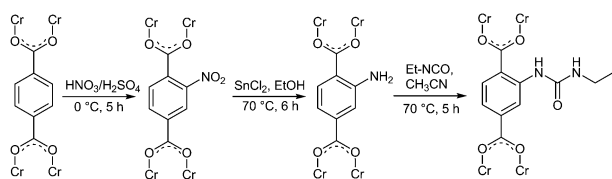
X-Ray powder diffraction (XRPD) measurements were employed to identify and to prove the stability of the Cr-MIL-101 compounds (Fig. 2). Sorption measurements were performed to demonstrate permanent porosity (Fig. 3).

To prove the successful formation of the covalent functionalized compounds, infrared spectroscopy (IR) and solution Nuclear Magnetic Resonance (NMR) spectroscopy were performed.

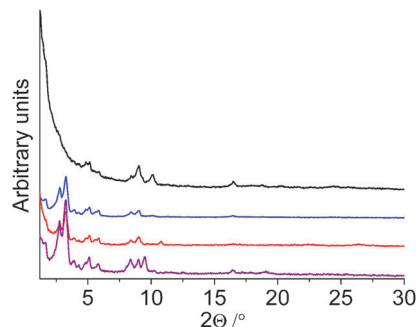
<sup>a</sup> Institut für Anorganische Chemie, Christian-Albrechts-Universität zu Kiel, 24118 Kiel, Germany. E-mail: stock@ac.uni-kiel.de; Fax: +49 431 8801775; Tel: +49 431 8801675

<sup>b</sup> Institut Lavoisier de Versailles, UMR CNRS 8180, Université de Versailles Saint-Quentin, France

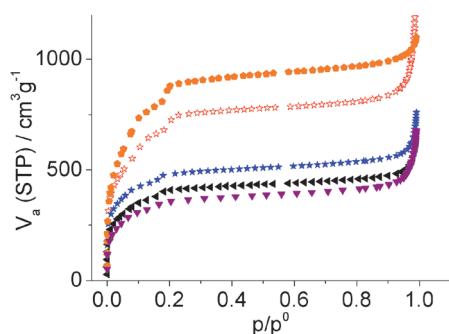
† Electronic supplementary information (ESI) available: Fig. S1–S8. See DOI: 10.1039/c0cc04526h



**Fig. 1** Schematic representation of the post-synthetic modification of Cr-MIL-101. Nitration of Cr-MIL-101 leads to Cr-MIL-101-NO<sub>2</sub> which was reduced to Cr-MIL-101-NH<sub>2</sub> and further reacted with ethyl isocyanate to yield the urea derivative Cr-MIL-101-UR2.



**Fig. 2** XRPD measurements of Cr-MIL-101-NO<sub>2</sub> (blue), Cr-MIL-101-NH<sub>2</sub>as (black), Cr-MIL-101-NH<sub>2</sub> (red) and Cr-MIL-101-UR2 (purple).

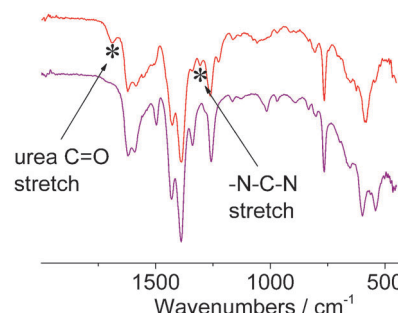


**Fig. 3** N<sub>2</sub> sorption experiment of Cr-MIL-101 (orange), Cr-MIL-101-NH<sub>2</sub> (red), Cr-MIL-101-NO<sub>2</sub> (blue), Cr-MIL-101-NH<sub>2</sub>as (black) and Cr-MIL-101-UR2 (purple).

While the crystallinity is barely changed during the harsh synthesis conditions using nitrating acid, the specific surface area decreases from  $S_{\text{BET}}$  2600 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> for Cr-MIL-101 to 1425 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> for Cr-MIL-101-NO<sub>2</sub>(1) (Fig. 3). This value corresponds well with the specific surface area of the directly synthesized Cr-MIL-101-NO<sub>2</sub>(2).

After reduction of the nitro groups, the change in the relative reflection intensities in the XRPD patterns (Fig. 2) is in agreement with a partial pore filling of the dense amorphous Sn-containing product. This is also demonstrated by N<sub>2</sub>-sorption experiments where specific surface areas of 1307 and 1053 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> for Cr-MIL-101-NH<sub>2</sub>(1)as and Cr-MIL-101-NH<sub>2</sub>(2)as are observed. XRPD measurements of the activated Cr-MIL-101-NH<sub>2</sub> samples exhibit the expected relative intensities and the specific surface areas increase to 2306 and 2313 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> for Cr-MIL-101-NH<sub>2</sub>(1) and Cr-MIL-101-NH<sub>2</sub>(2).

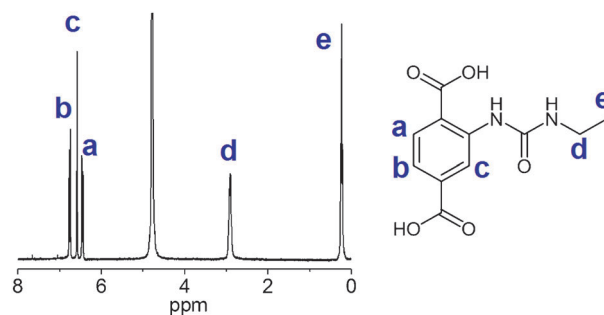
The successful linker modification can be followed by IR spectroscopy. After nitration the characteristic stretching



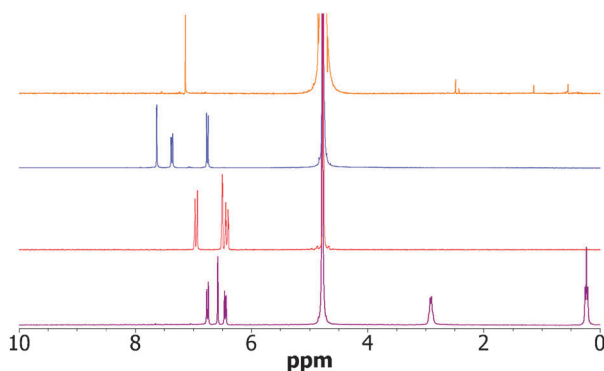
**Fig. 4** IR spectra of Cr-MIL-101-NH<sub>2</sub> (bottom) and the urea form Cr-MIL-101-UR2 (top). The characteristic signals are marked with asterisks for clarity.

vibration of the nitro group is observed at 1533 cm<sup>-1</sup> (Fig. S1, top, ESI<sup>†</sup>). Additionally, the C–N stretching vibration appears at 1165 cm<sup>-1</sup>. After the reduction the signal of the NO<sub>2</sub> stretching vibration is no longer present. The characteristic amine vibrations can be observed by IR spectroscopy as well. At 3494 cm<sup>-1</sup> and 3378 cm<sup>-1</sup> the asymmetric and symmetric N–H-stretching vibrations of the amino group (Fig. S2, ESI<sup>†</sup>) and at 1165 cm<sup>-1</sup> the C–N stretching vibration are observed (Fig. 4, bottom). After digestion of the Cr-MIL-101 compounds using NaOH, terephthalic acid, aminoterephthalic acid as well as nitroterephthalic acid were observed in proportions depending on the nitration time. While nitration for ten minutes leads to a mixture of nitroterephthalic and terephthalic acids, a reaction time of five hours yields only nitroterephthalic acid (Fig. S3, ESI<sup>†</sup>). Thus, partial nitration of Cr-MIL-101 is possible. Expanding the nitration time to 48 h, no multiple nitration of the aromatic system was observed. This is due to the –M and –I effect of the nitro group which deactivates the system and prevents a second electrophilic substitution reaction. After the subsequent reduction only aminoterephthalic acid was observed (see S4, ESI<sup>†</sup>). Analogous nitration reactions of Cr-MIL-53 were not successful since they led to the dissolution of the MOF.

To prove the presence and the reactivity of the amino groups Cr-MIL-101-NH<sub>2</sub> was reacted with ethyl isocyanate to yield Cr-MIL-101-UR2. In a typical reaction, Cr-MIL-101-NH<sub>2</sub> was suspended in acetonitrile, ethyl isocyanate was added and the mixture was allowed to react at 70 °C for five hours under nitrogen atmosphere. To remove by-products and traces of educts the product was washed using acetonitrile, water and ethanol. This post-synthetic functionalization step leads to the urea derivative (Fig. 1), as demonstrated by IR and



**Fig. 5** <sup>1</sup>H-NMR spectrum of the linker of Cr-MIL-101-UR2 measured in NaOD/D<sub>2</sub>O (20%). The signals can be clearly assigned and the integrals also fit. The signal at 4.8 ppm can be assigned to water.



**Fig. 6**  $^1\text{H}$ -NMR data of the linker molecules of the digested compounds (from top to bottom): Cr-MIL-101 (orange), Cr-MIL-101- $\text{NO}_2$  (blue), Cr-MIL-101- $\text{NH}_2$  (red) and Cr-MIL-101-UR2 (purple).

NMR-spectroscopy (Fig. 4 and 5). The urea N-H stretching vibration appears at  $3322\text{ cm}^{-1}$ , the aliphatic C-H stretching vibration at  $2973\text{ cm}^{-1}$  (Fig. S5, ESI $^\dagger$ ). A characteristic signal for urea appears at  $1690\text{ cm}^{-1}$  which is due to the C=O stretching vibration. The asymmetric stretching vibration of the urea N-C-N group is observed at  $1304\text{ cm}^{-1}$ . At the same time the specific surface area decreases from  $2313\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$  to  $1327\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ .  $^1\text{H}$  and  $^{13}\text{C}$ -NMR-spectroscopy give strong evidence on the successful formation of the urea product (Fig. 5 and 6; Fig. S6, ESI $^\dagger$ ).

All signals in both spectra can be clearly assigned to the desired product. Since there are no additional signals it can be stated that the conversion of the amino group is nearly complete. The TGA data show the high thermal stability of all compounds (Fig. S7, ESI $^\dagger$ ).

In summary, the post-synthetic functionalization of Cr-MIL-101 using nitrating acid has been achieved to obtain the nitro compound Cr-MIL-101- $\text{NO}_2$ , which can also be obtained by the direct hydrothermal synthesis of Cr-MIL-101- $\text{NO}_2$  using nitroterephthalic acid. XRPD measurements confirm the integrity of the structure as well as a decrease of the specific surface area. The subsequent reduction of the nitro groups leads to the  $\text{-NH}_2$  containing product Cr-MIL-101- $\text{NH}_2$ , which upon activation possesses an adequate specific surface area. Finally, the functionalization of Cr-MIL-101- $\text{NH}_2$  with ethyl isocyanate yields the urea derivative Cr-MIL-101-UR2, which indicates that an easy access to a functionalized, highly stable and highly porous MOF has been demonstrated. Cr-MIL-101- $\text{NH}_2$  is therefore the ideal candidate for a large variety of post-synthetic modification reactions.

We appreciate the support from the Deutsche Forschungsgemeinschaft (STO 643/5-1), Dr Sönnichsen for recording the NMR-spectra and Antje Modrow for the sorption experiments.

## Notes and references

$^\dagger$  Cr-MIL-101- $\text{NO}_2$ : to a mixture of 7 mL conc. sulfuric acid and 5 mL conc. nitric acid 100 mg Cr-MIL-101 were added and stirred for 5 h at  $0^\circ\text{C}$ . The mixture was allowed to warm up to room temperature and poured into 50 mL ice. The isolated raw product was activated using subsequently water and ethanol (15 mL each) in a microwave oven (Biotage Initiator, 20 mL vials) at  $150^\circ\text{C}$  for 1 h. The resulting green solid was dried in air at  $70^\circ\text{C}$  for 12 h.

Hydrothermal synthesis of Cr-MIL-101- $\text{NO}_2$ : 266 mg  $\text{CrCl}_3$  and 211 mg nitroterephthalic acid were suspended in 5 mL water and

transferred to a 23 mL teflon vessel which was inserted into a steel autoclave. The autoclave was placed in an isothermal oven for 96 h at  $180^\circ\text{C}$  with a cooling ramp of 8 h to room temperature. The green solid (ca. 150 mg) was centrifuged and two activation steps using water and ethanol (15 mL each) in a microwave oven (Biotage Initiator, 20 mL vials) at  $150^\circ\text{C}$  for 1 h were performed. The resulting green solid was dried at  $70^\circ\text{C}$  for 12 h.

Cr-MIL-101- $\text{NH}_2$ : 100 mg Cr-MIL-101- $\text{NO}_2$  and 3.26 g  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  were suspended in 20 mL ethanol. The mixture was heated at  $70^\circ\text{C}$  for six hours. The greenish solid was centrifuged and suspended in 20 mL concentrated hydrochloric acid. Afterwards, the solid was centrifuged, washed three times with 15 mL  $\text{H}_2\text{O}$  each and one time with ethanol. The green solid was dried in air at  $70^\circ\text{C}$  for 12 h.

Cr-MIL-101-UR2: 100 mg Cr-MIL-101- $\text{NH}_2$  was suspended in 15 mL dry acetonitrile under a nitrogen atmosphere. Then, 200  $\mu\text{L}$  ethyl isocyanate were added, the mixture was heated up to  $70^\circ\text{C}$  and stirred for five hours. The green solid was centrifuged, washed two times with 15 mL acetonitrile and three times with acetone. The green solid was dried in air at  $70^\circ\text{C}$  for 12 h.

Sorption measurements: all samples were dried at  $150^\circ\text{C}$  in *vacuo* before the measurements were started. The  $\text{N}_2$  measurements were performed on a BEL sorption apparatus BELSORP-max.

NMR spectroscopy: solution spectra were recorded after decomposition of the Cr-MIL-101 compounds using aqueous NaOH. After removing  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  by filtering, the terephthalic acid and its derivatives can be precipitated under acidic conditions. After centrifugation and washing with acetone, the yellowish precipitate is dissolved using a half concentrated deuterated sodium hydroxide solution.

- 1 Thematic issue: Metal-organic frameworks, *Chem. Soc. Rev.*, 2009, Issue 5.
- 2 (a) P. Horcajada, T. Chalati, C. Serre, B. Gillet, C. Sebrie, T. Baati, J. Eubank, D. Heurtaux, P. Clayette, C. Kreuz, J. S. Chang, Y. K. Hwang, V. Marsaud, P. N. Bories, L. Cynober, S. Gil, G. Férey, P. Couvreur and R. Gref, *Nat. Mater.*, 2010, **9**, 172; (b) A. C. McKinlay, R. E. Morris, P. Horcajada, G. Férey, R. Gref, P. Couvreur and C. Serre, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2010, **49**, 6260; (c) N. J. Hinks, A. C. McKinlay, B. Xiao, P. S. Wheatley and R. E. Morris, *Microporous Mesoporous Mater.*, 2010, **129**, 330.
- 3 (a) R. Morris and P. Wheatley, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2008, **47**, 4966; (b) M. Latroche, S. Surblé, C. Serre, C. Mellot-Draznieks, P. Llewellyn, J. Lee, J. Chang, S. Jhung and G. Férey, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2006, **45**, 8227; (c) A. Millward and O. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, **127**, 17998; (d) Q. Yang, C. Zhong and J.-F. Chen, *J. Phys. Chem. C*, 2008, **112**, 1562.
- 4 (a) Y. Hwang, D. Hing, J.-S. Chang, S. Jhung, Y.-K. Seo, J. Kim, A. Vimont, M. Daturi, C. Serre and G. Férey, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2008, **120**, 4212; (b) T. Devic, P. Horcajada, C. Serre, F. Salles, G. Maurin, B. Moulin, H. Leclerc, D. Heurtaux, A. Vimont, G. Clet, M. Daturi, J. M. Grenèche, B. le Ouay, F. Moreau, E. Magnier, Y. Filinchuk, J. Marrot and G. Férey, *J. Am. Chem. Soc.*, 2010, **132**, 1127.
- 5 (a) G. Férey, *Chem. Soc. Rev.*, 2008, **37**, 191; (b) S. Kitagawa, R. Kitaura and S. -H. Noro, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2004, **43**, 2334; (c) O. M. Yaghi, M. O'Keeffe, N. W. Ockwig, H. K. Chae, M. Eddaoudi and J. Kim, *Nature*, 2003, **423**, 705.
- 6 A. Sonnauer, F. Hoffmann, M. Fröba, K. Kienle, V. Duppel, M. Thommes, C. Serre, G. Férey and N. Stock, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2009, **48**, 3791.
- 7 Z. Wang and S. M. Cohen, *Chem. Soc. Rev.*, 2009, **38**, 1315.
- 8 S. M. Cohen, *Chem. Sci.*, 2010, **1**, 32.
- 9 T. Ahnfeldt, D. Gunzelmann, T. Loiseau, D. Hirsemann, J. Senker, G. Férey and N. Stock, *Inorg. Chem.*, 2009, **48**, 3057.
- 10 Z. Wang, K. Tanabe and S. M. Cohen, *Chem.-Eur. J.*, 2010, **16**, 212.
- 11 D. Britt, C. Lee, F. Uribe-Romo, H. Furukawa and O. Yaghi, *Inorg. Chem.*, 2010, **49**, 6387.
- 12 C. Volkringer and S. Cohen, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2010, **49**, 4644.
- 13 W. Morris, C. Doonan, H. Furukawa, R. Banerjee and O. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, **130**, 12626.
- 14 K. Mulfort, O. Farha, C. Stern, A. Sarjeant and J. Hupp, *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, **131**, 3866.
- 15 Y. Goto, H. Sato, S. Shinkai and K. Sada, *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, **130**, 14354.
- 16 G. Férey, C. Mellot-Draznieks, C. Serre, F. Millange, J. Dutour, S. Surblé and I. Margiolaki, *Science*, 2005, **309**, 2040.



## 4.5 Cr-MIL-101 als Exotemplat zur Darstellung porösen Kohlenstoffs

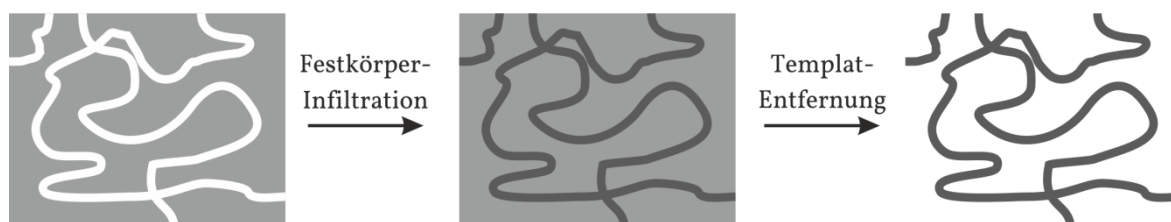
Zusätzlich zu den MOFs gibt es zahlreiche andere poröse Materialien, wie Zeolithe, geordnete mesoporöse Oxide, poröse Kohlenstoffe, Aerogele und gefällte Oxide.<sup>161,162</sup>

Prinzipiell lassen sich zwei Arten von Porosität unterscheiden: die textuelle und strukturelle Porosität. Im ersten Fall resultiert die Porosität aus Hohlräumen zwischen kleinen Partikeln. Im zweiten Fall weisen die Materialien aufgrund der Struktur Poren und Hohlräume auf. Die Darstellung poröser Festkörper mit struktureller Porosität gelingt in vielen Fällen unter Verwendung strukturdirigierender Agentien. Als Standardbeispiel sind hier Zeolithe zu nennen. Bei der Darstellung geordneter mesoporösen Feststoffe bedient man sich zweier Methoden: Der Endotemplat- und der Exotemplatmethode. Bei der Endotemplatmethode wird ein möglichst inertes Templat (strukturbildendes Agens) zu den Edukten des zu bildenen Festkörpers gegeben, welcher sich um das Templat herum bildet. Mittels geeigneter thermischer oder chemischer Behandlung wird das Templat entfernt, wodurch ein poröser Festkörper entsteht. (Abbildung 4.5.1).



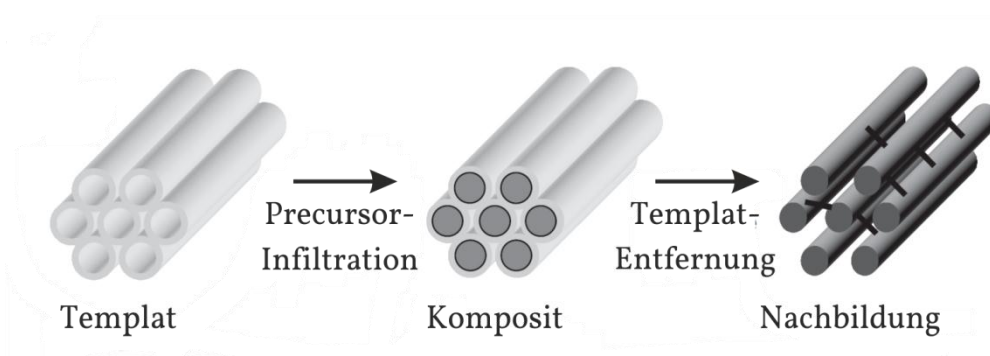
**Abbildung 4.5.1** Schematische Darstellung der Endotemplatmethode. Ein Templat (Sterne) wird mit den Edukten eines Feststoffs (Hexagons) zusammengebracht, welche dann umgesetzt werden. Durch Entfernen des Templats entstehen Hohlräume, die zu Porosität führen.

Bei der Exotemplatmethode verhält es sich umgekehrt. Ein starrer, poröser Festkörper (Exotemplat) wird mit der Vorstufe eines anderen Festkörpers infiltriert, welcher dann innerhalb des Exotemplats gebildet wird. Durch geeignete Bedingungen kann das Templat entfernt werden und es wird die Nachbildung des Templats erhalten, ein poröses Material (Abbildung 4.5.2).



**Abbildung 4.5.2** Schematische Darstellung der Exotemplatmethode. Ein poröses Template wird mit Edukten eines Festkörpers infiltriert, welcher dann innerhalb der Poren/Kanäle synthetisiert wird. Durch Entfernen des Templates erhält man ein poröses Material.

Wie bereits erwähnt, kann diese Methode zumeist nur für mesoporöse Festkörper angewendet werden. Wird die Struktur des Templates repliziert, spricht man von Nanocasting.<sup>163,164</sup> Dieses wird nahezu ausschließlich mittels der Exotemplatmethode realisiert. Das erste beschriebene Beispiel ist die Synthese von mesoporösem Kohlenstoff durch Replizierung der MCM-48-Struktur.<sup>165</sup> Dadurch wurde ein neuer Typ mesoporösen Kohlenstoffs erhalten (CMK-1). Eine schematische Darstellung der SBA-15-Replikation zur Synthese von CMK-3 ist in Abbildung 4.5.3 gezeigt.<sup>166,167</sup>



**Abbildung 4.5.3** Schematische Darstellung der Nanocasting-Methode für die Synthese von CMK-3 auf Basis von SBA-15. Die hexagonal-angeordneten Kanäle sowie deren mikroporöse Verbindungskanäle des porösen Silica SBA-15 werden mit einem Polymer gefüllt, so dass ein Silica-Polymer-Komposit entsteht. Durch Überführung des Polymers in Kohlenstoff und Entfernung des Silica-Templates mittels Natriumhydroxidlösung erhält man CMK-3, eine Nachbildung der hexagonalen Struktur von SBA-15.

Transmissionselektronenmikroskopische (TEM) Aufnahmen nach Entfernung des Templates belegten, dass die hexagonale Anordnung der Kanäle durch den Kohlenstoff nachgebildet wurde.<sup>168</sup> Führt man den Prozess des Nanocastings einen Schritt weiter und nutzt CMK-3 als Template zur Synthese von mesoporösem Silica, erhält man nach Entfernung des CMK-3 das replizierte, geordnete Silica NCS-1 (nanocast silica 1).<sup>169</sup> Es wurden auch andere poröse Substanzen mittels Nanocasting hergestellt, wie z.B. na-

nokristallines, poröses, katalytisch-aktives  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ,<sup>170</sup> jedoch beschränken sich die meisten Beispiele in der Literatur auf Kohlenstoff.<sup>171</sup>

Poröser Kohlenstoff (unter anderem bekannt als Aktivkohle) findet eine breite industrielle Verwendung in verschiedensten Sorptionsanwendungen.<sup>161,162</sup> So wird es zur Reinigung bzw. Filtration von Wasser verwendet, da es eine äußerst große Adsorptionskapazität besitzt. Aus diesem Grund kann es auch zur Reinigung von Luft verwendet werden. Durch Einbringung katalytisch aktiver Spezies, wie beispielsweise Platin oder Ruthenium, erhält man heterogene Katalysatoren.<sup>172</sup> Wird poröser Kohlenstoff mit Lithium beladen, kann man diesen in elektrochemischen Lithium-Akkus als Anode einsetzen.<sup>173</sup>

Der Einsatz von MOFs als Exotemplat für eine Anwendung im Nanocasting ist bisher kaum in der Literatur bekannt. Im Jahr 2008 wurde von Xu et al. gezeigt, dass sich MOF-5 als Templat für das Nanocasting eignet.<sup>174</sup> Durch Einführung von Furfurylalkohol mit anschließender Polymerisation wurde die Porenstruktur des MOFs gefüllt. Bei 1000 °C wurde das Polymer in Kohlenstoff umgewandelt und man erhielt nach dem Verdampfen des Zinks reinen, porösen Kohlenstoff mit einer spezifischen Oberfläche von  $S_{\text{BET}} = 2287 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ . Wird die Probe bei 530 °C behandelt, erhält man neben dem porösen Kohlenstoff auch ZnO. Es konnte gezeigt werden, dass der nanoporöse Kohlenstoff eine nahezu doppelt so große Wasserstoffadsorptionskapazität wie MOF-5 besitzt. Die Wechselwirkung von adsorbiertem Wasserstoff mit dem Adsorbens beruht auf Van-der-Waals-Wechselwirkungen. Je kleiner die Poren sind, desto stärker ist die Wechselwirkung. Während MOF-5 im Vergleich zu porösem Kohlenstoff über weitaus größere - jedoch auch weniger - Poren verfügt, ist die adsorbierte Wasserstoffmenge für porösen Kohlenstoff wesentlich größer. Andere Stellen beschreiben u.a. die Synthese von porösem Kohlenstoff mit Glycerin als Precursor sowie die ausführliche elektrochemische Charakterisierung<sup>175</sup> und die Darstellung mikroporöser Kohlenstofffasern durch Einsatz des Al-MOFs ( $[\text{Al}(\text{OH})(1,4\text{-NDC}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$  ; 1,4-NDC= 1,4-Naphthyldicarboxylat).<sup>176,177</sup> Durch Einsatz von ZIF-8 als Templat und Po-



lyfurfurylalkohol als Kohlenstoffquelle konnte nanoporöser Kohlenstoff hergestellt werden, der eine hohe Wasserstoffsorptionskapazität besitzt und sich zudem als Elektrodenmaterial für Kondensatoren eignet.<sup>178</sup> Jedoch konnte nicht gezeigt werden, dass die MOF-Struktur nach Entfernung des Templats erhalten werden konnte.

In der nachfolgenden Arbeit ging es um die Funktionalisierung von Cr-MIL-101 mittels Ligandenaustausch an den potentiell-ungesättigten Koordinationsstellen. Das so erhaltene Material sollte als Exotemplat zur Darstellung porösen Kohlenstoffs mittels Nanocasting genutzt werden.

### 4.5.1 Crystal-like microporous hybrid solid nanocast from Cr-MIL-101

Y. Meng, G.-H. Wang, S. Bernt, N. Stock, A.-H. Lu, *Chem. Commun.* **2011**, 47, 10479-10481.

Cr-MIL-101 wurde aufgrund seiner chemischen und thermischen Stabilität sowie seiner modifizierbaren, potentiell-ungesättigten Koordinationsstellen als Exotemplat zur Darstellung porösen Kohlenstoffs gewählt. Des Weiteren verfügt Cr-MIL-101 über mesoporöse Poren, die sich zur Aufnahme von Gästen eignen. Zunächst wurde Cr-MIL-101 post-synthetisch durch Austausch der koordinierenden Wassermoleküle mit 3-Aminopropyltriethoxysilan (APTES) funktionalisiert. Anschließend wurde Resorcin in das Netzwerk infiltriert und mittels Formaldehyd polymerisiert. Durch  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkungen zwischen Polyresorcin und den Terephthalatlinkern kleidet das Polymer die Innenwand des MOF-Netzwerks aus. Nach einer Pyrolyse bei 650 °C zeigen pulverdiffraktometrische (XRPD) Messungen den Erhalt der geordneten Struktur, die jetzt allerdings von Kohlenstoff gebildet wird. Mittels TEM-Aufnahmen konnte gezeigt werden, dass auch die Morphologie der Partikel erhalten geblieben ist. Diese weisen auch einen sehr ähnlichen Durchmesser von 100-200 nm auf. Der erhaltene Kohlenstoff ist porös mit einer spezifischen Oberfläche von  $S_{\text{BET}} = 363 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  und einem Porenvolumen von  $V_{\text{p}} = 0.24 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ . Zudem zeigen sich fein-verteilte Chrom-Spezies innerhalb der porösen Kohlenstoffpartikel. Zudem wurde eine Vergleichsstudie mit unfunktionalisiertem Cr-MIL-101 durchgeführt. Hier zeigten sich in XRPD-Messungen der pyrolysierten Produkte nur sehr breite Reflexe, was darauf schließen lässt, dass sich die Methode mit dem APTES-funktionalisierten Cr-MIL-101 deutlich besser zur Darstellung porösen Kohlenstoffs unter Erhalt der Ordnung und Morphologie eignet. Zusätzliche Informationen sind in Anhang 4 zu finden.

Cite this: *Chem. Commun.*, 2011, **47**, 10479–10481[www.rsc.org/chemcomm](http://www.rsc.org/chemcomm)

## COMMUNICATION

## Crystal-like microporous hybrid solid nanocast from Cr-MIL-101†

Yan Meng,<sup>a</sup> Guang-Hui Wang,<sup>b</sup> Stephan Bernt,<sup>c</sup> Norbert Stock<sup>\*c</sup> and An-Hui Lu<sup>\*b</sup>

Received 21st June 2011, Accepted 29th July 2011

DOI: 10.1039/c1cc13699b

A crystal-like ordered microporous inorganic hybrid solid was prepared using silane functionalized Cr-MIL-101 (Si-MIL-101) as the precursor, *via* a surface coating reinforced framework strategy.

In the past years, various ordered micro-, meso- and macroporous solids have been successfully replicated using the nanocasting approach.<sup>1</sup> Particularly, for those solids that are difficult to prepare *via* solution phase surfactant templating, the nanocasting approach provides a promising route for the preparation of ordered porous materials with novel framework compositions. Very few successful examples of nanocasting of microporous materials, other than ordered mesoporous and macroporous solids, have been demonstrated. These are limited to zeolite Y<sup>2</sup> and zeolite EMC-2.<sup>3</sup>

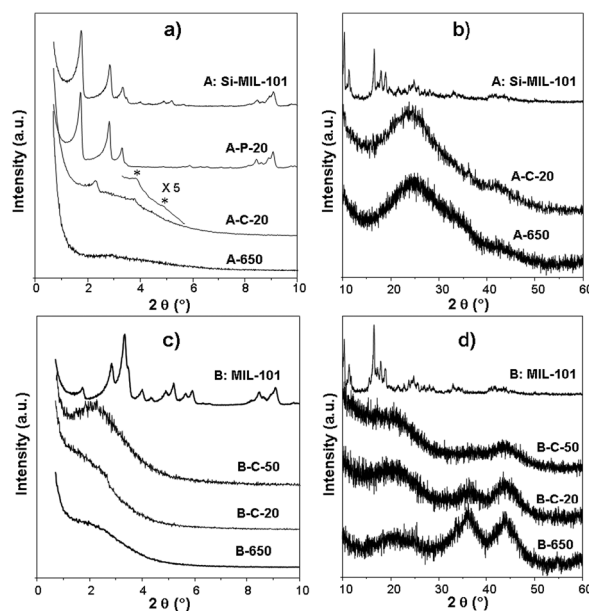
Crystalline porous metal–organic frameworks (MOFs) are constructed from inorganic bricks, often metal–oxygen clusters, and organic moieties.<sup>4,5</sup> Their porosities are mostly in the microporous to lower mesoporous range.<sup>6</sup> Owing to their versatile structures and compositions, MOFs may be very interesting precursors for nanocasting of other hybrid porous solids. However, to the best of our knowledge, no ordered microporous solid has been nanocast from MOFs. The only reported example to nanocast carbon from MOF-5 resulted in a highly porous, but X-ray amorphous material.<sup>7</sup> That is probably due to the inferior thermal stability of MOF-5 compared to silica- and carbon-based porous materials.

Herein, we present a surface coating reinforced framework strategy for the preparation of ordered microporous solids *via* the nanocasting method using Cr-MIL-101<sup>6g,8</sup> as the template. The structure of Cr-MIL-101 has two types of mesoporous cavities with free diameters of *ca.* 2.9 and 3.4 nm accessible through two microporous windows of *ca.* 1.2 and 1.6 nm, and a large number of unsaturated chromium sites (*ca.* 3.0 mmol g<sup>−1</sup>). Through coordination of 3-aminopropyltriethoxysilane (APTES) to unsaturated chromium sites and the  $\pi$ – $\pi$  interaction between resorcinol and terephthalate, the replica inherits the octahedral

crystal-shape and the ordered structure of the template Cr-MIL-101 after pyrolysis. Moreover, the metal species are still highly dispersed in the skeleton of the product.

First, the as-synthesized Cr-MIL-101 was functionalized with APTES.<sup>8a</sup> For simplicity, the functionalized template is denoted by **A** in the following context. The greenish powder was evacuated at 150 °C overnight to remove adsorbed solvent molecules. Subsequently, an ethanolic solution of resorcinol of defined concentration was introduced into the pores of **A** *via* the incipient wetness technique. After removal of the ethanol, polymerization was carried out in the presence of paraformaldehyde under Ar to form composites, denoted by **A-P-*x***, where **P** and *x* indicate the polymeric state and the concentration of resorcinol, respectively. The composites were converted to microporous replicas, denoted by **A-C-*x***, by pyrolysis at 650 °C under an Ar atmosphere.

The maximum amount of resorcinol (20%) was calculated based on its density and the pore volume of template **A**, by assuming the pores of the template being completely filled. After polymerization (Fig. 1a, **A-P-20**), only small changes in



**Fig. 1** (a) Low-angle XRD patterns of template **A** (silane functionalized Cr-MIL-101), **A-P-20**, **A-C-20** and **A-650** (template **A** pyrolyzed at 650 °C), (b) wide-angle XRD patterns of **A**, **A-C-20** and **A-650**, (c and d) XRD patterns of template **B** (Cr-MIL-101) and the carbonized samples (**B-C-20**, **B-C-50** and **B-650**).

<sup>a</sup> Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Kaiser-Wilhelm-Platz 1, D-45470, Mülheim an der Ruhr, Germany

<sup>b</sup> State Key Laboratory of Fine Chemicals, School of Chemical Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China. E-mail: anhuilu@dlut.edu.cn

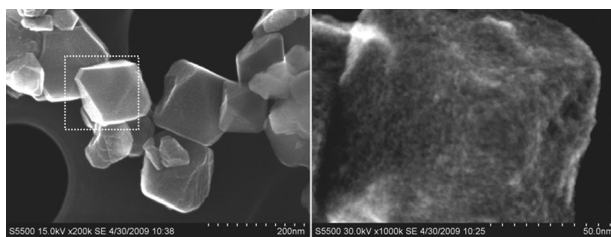
<sup>c</sup> Institut für Anorganische Chemie, Christian-Albrechts-Universität zu Kiel, Max-Eyth Str. 2, D-24118 Kiel, Germany. E-mail: stock@ac.uni-kiel.de

† Electronic supplementary information (ESI) available: Experimental details, Fig. S1–S2 and Table S1. See DOI: 10.1039/c1cc13699b

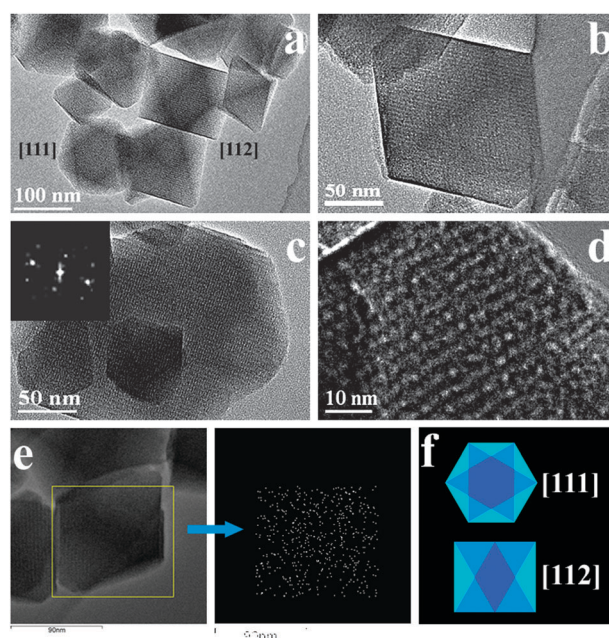
the XRD peak intensities and positions can be observed, indicating the stability of the periodical structure of Cr-MIL-101. Combined with results from nitrogen sorption measurements (Fig. 4), we suggest that the polymer RF coats the internal surface of **A** *via*  $\pi$ - $\pi$  interaction between resorcinol and terephthalate ions. The low-angle XRD pattern of **A-C-20** (Fig. 1a) exhibits three small but visible diffraction peaks at 2.3, 3.7 and 4.4°, corresponding to those at 1.7, 2.8, and 3.3° in the XRD pattern of template **A**. This implies the successful replication of the periodic structure of Cr-MIL-101. The XRD peaks shift to higher  $2\theta$  values due to thermal shrinkage of the structure after pyrolysis. In order to examine the function of the coated polymer, template **A** was directly pyrolyzed at 650 °C (named as **A-650**). Its XRD pattern shows no clear reflections, indicating that the coating of the polymer is indispensable for retaining the ordered structure. When increasing the loading amount of resorcinol to 50% and 80%, the low-angle XRD patterns of the products were weak and only a broad reflection was observed (Fig. S1a, ESI†). In addition, the larger amounts of resorcinol resulted in an excess amount of carbon on the outside of the replicated crystals (Fig. S1b, ESI†).

The high-resolution SEM images (Fig. 2) of the ordered replica **A-C-20** exhibit the same crystal morphology as its parent Cr-MIL-101, but a rougher surface. This indicates that the current synthetic strategy is suitable for retaining the crystal shape of the Cr-MIL-101 template, which was not possible in nanocasting of MOF-5.<sup>7</sup> The STEM image (Fig. 3a) shows the octahedral morphology of **A-C-20** crystals, which is consistent with the SEM results. Moreover, it can be clearly seen that the **A-C-20** crystals are faceted. Cross-like dark contrast lines (Bragg fringes) divide the faceted surface according to the projected symmetry along the electron beam. The [111] oriented crystal shows hexagonal facets and the Bragg fringes draw a perfect six-fold star. The rectangle shaped particle corresponds to a [112] oriented cubic crystal. A long-range regularity can be observed in the whole particle domain of **A-C-20** as shown in Fig. 3b and c. The electron diffraction pattern in Fig. 3c confirms the ordered pore structure within the crystal. The high resolution STEM image in Fig. 3d clearly shows the micropores with sizes of  $\sim 1$  nm. No large Cr-containing crystals are observed, suggesting that the chromium is finely dispersed in the hybrid material. This is further proved by element mapping using energy dispersive X-ray spectroscopy (EDXS) (Fig. 3e). The schematic representation of TEM images along [111] and [112] is given in Fig. 3f. This phenomenon has been reported for Cr-MIL-101.<sup>9</sup>

The FT-IR spectrum of **A-C-20** exhibits relative broad bands, and the bands corresponding to organic polymer



**Fig. 2** SEM images of crystal-like microporous hybrid solid **A-C-20**.

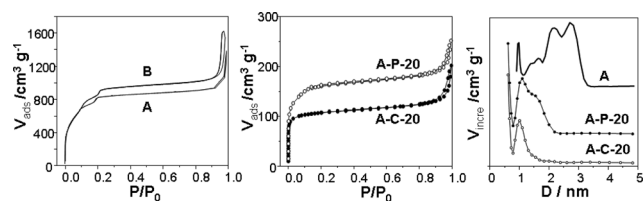


**Fig. 3** STEM images (a, b, c and d) of crystal-like microporous replica **A-C-20**; energy dispersive X-ray (EDX) mapping (e) of Cr in **A-C-20**; and schematic representations of TEM images (f) of **A-C-20** along [111] and [112]. The scale bar in e is 90 nm.

disappear (Fig. S2, ESI†). This suggests that **A-C-20** is mainly composed of carbon and some inorganic material. In addition, the XRD pattern of **A-C-20** (Fig. 1b) shows broad reflections in the  $2\theta$  range from 20° to 35°, indicating this material is essentially amorphous at the atomic scale. Noticeably, no reflections corresponding to chromium oxides were observed. However, the EDX measurement reveals that **A-C-20** contains 22 wt% of Cr (Table S1, ESI†). These results suggest that the Cr species form small nanoparticles or clusters, which is consistent with the STEM results. Resembling **A-C-20**, the XRD pattern of **A-650** (Fig. 1b) shows no reflections corresponding to Cr-containing species. This suggests that the silane functional groups hinder the agglomeration of coordinated chromium ions at high temperature and favors a high dispersion of Cr-based species.

For comparison, the as-synthesized Cr-MIL-101 without silane functionalization (named as **B**, products from **B** were denoted by **B-C-x**, here C and x have the same meaning as that of A series samples) was used as a template. As shown in Fig. 1c, the XRD patterns of pyrolyzed samples **B-C-20** and **B-C-50** show broad reflection with low intensity in the  $2\theta$  range of 1° to 4°, which indicate that it is rather difficult to obtain an exact replica using the Cr-MIL-101 template. The wide-angle XRD pattern (Fig. 1d) of **B-650** (**B** pyrolyzed at 650 °C) and **B-C-20** exhibits broad reflections in the  $2\theta$  range of 30° to 50°, which could be assigned to  $\text{Cr}_3\text{C}_2$  [JCPSD 65-897] and  $\text{Cr}_7\text{C}_3$  [JCPSD 65-1347]. Increasing the loading amount to 50% (**B-C-50**), these reflections are still visible even though they become weak. These suggest a nanocrystalline nature of the Cr species in the products. On the basis of the above-mentioned results from the two series of samples **A-C-x** and **B-C-x**, one can conclude that a silane modified template is suitable for the replication of ordered structure of Cr-MIL-101.





**Fig. 4** N<sub>2</sub> sorption isotherms of templates **A** and **B**, A-P-20 and A-C-20; NLDFT pore size distributions of **A**, A-P-20 and A-C-20.

Thus, the silane functional groups not only stabilize the Cr ions but also help resorcinol to reinforce the Cr-MIL-101 framework.

The sorption isotherms (Fig. 4) of **A** and **B** are almost identical in shape, indicating that the small mesopores were not blocked by the functionalization with APTES. The nitrogen uptake of **A** decreased slightly compared to **B**, due to the introduction of the silane. After polymer coating and pyrolysis, the nitrogen sorption isotherm of A-P-20 and A-C-20 are essentially of type I, revealing predominantly a microporous feature. The hysteresis at  $P/P_0 > 0.9$  corresponds to the condensation of nitrogen in the pores between the particles, *i.e.* the textural porosity. The disappearance of the small step at relative pressure  $P/P_0 = 0.1$ – $0.2$  in the isotherms indicates that the small mesopores were reduced in size after surface coating of the polymer on the skeleton of the template. This result is consistent with the pore size distribution calculated using the NLDFT method (Fig. 4). The NLDFT pore size distribution curve of the template **A** has maxima at 2.7, 2.2, 1.6 and 0.98 nm. After polymer coating, the NLDFT pore size distribution curve of A-P-20 exhibits a remarkable decrease in mesopore size and is mainly concentrated at 1.5 and 1.1 nm. After pyrolysis, sample A-C-20 exhibits a dominant micropore size of 1.0 nm which is in good agreement with the STEM observations. The specific surface area and total pore volume of A-C-20 are 363 m<sup>2</sup> g<sup>−1</sup> and 0.24 cm<sup>3</sup> g<sup>−1</sup>, respectively. The BET surface area and the total pore volume of A-P-20 are calculated to be 557 m<sup>2</sup> g<sup>−1</sup> and 0.29 cm<sup>3</sup> g<sup>−1</sup>, respectively. Together with the XRD result, we suggest that the polymer coats on the internal surface of template **A**. As the loading amount of resorcinol increases to 50%, A-P-50 has a very low surface area of 33 m<sup>2</sup> g<sup>−1</sup> because of the pore blocking by an excess amount of polymer. Moreover, the XRD result of A-C-50 indicates that the ordered structure is not preserved. Thus, the coating instead of the filling strategy is important for successful replication of a MOF structure.

In conclusion, we have established a method for the replication of the ordered nanostructure of the MOF Cr-MIL-101 by a surface coating reinforced framework strategy. Low degrees of loading and aminosilane functionalization have shown to be crucial and successful for the replication of Cr-MIL-101. The latter suppresses the formation of larger Cr-containing particles. To the best of our knowledge, this is the first example for the successful preparation of ordered microporous crystals from MOF-like structures. This could provide a versatile

way to inorganic hybrid materials with ordered microporous structures and embedded, highly dispersed metal-containing species.

We would like to thank the Fundamental Research Funds for the Central Universities and the Program for New Century Excellent Talents in University of China (NECT-09-0254). We thank Mr Spliethoff and Mr Bongard for TEM and SEM measurements.

## Notes and references

- (a) F. Schüth, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2003, **42**, 3604; (b) R. Ryoo, S. H. Joo, M. Kruk and M. Jaroniec, *Adv. Mater.*, 2001, **13**, 677; (c) H. Yang and D. Zhao, *J. Mater. Chem.*, 2005, **15**, 1217; (d) A.-H. Lu and F. Schüth, *Adv. Mater.*, 2006, **18**, 1793; (e) C. D. Liang, Z. J. Li and S. Dai, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2008, **47**, 3696; (f) A. Stein, Z. g. Wang and M. A. Fierke, *Adv. Mater.*, 2009, **21**, 265; (g) A.-H. Lu, D. Zhao and Y. Wan, *Nanocasting: A Versatile Strategy for Creating Nanostructured Porous Materials*, Royal Society of Chemistry, 2009; (h) Z. Zhang, F. Zuo and P. Feng, *J. Mater. Chem.*, 2010, **20**, 2206.
- (a) T. Kyotani, T. Nagai, S. Inoue and A. Tomita, *Chem. Mater.*, 1997, **9**, 609; (b) J. Rodriguez-Mirasol, T. Cordero, L. R. Radovic and J. J. Rodriguez, *Chem. Mater.*, 1998, **10**, 550; (c) S. A. Johnson, E. S. Brigham, P. J. Ollivier and T. E. Mallouk, *Chem. Mater.*, 1997, **9**, 2448.
- (a) F. O. M. Gaslain, J. Parmentier, V. P. Valtchev and J. Patarin, *Chem. Commun.*, 2006, 991; (b) T. Roussel, A. Didion, R. J. M. Pellenq, R. Gadiou, C. Bichara and C. Vix-Guterl, *J. Phys. Chem. C*, 2007, **111**, 15863.
- (a) G. Férey, *Chem. Soc. Rev.*, 2008, **37**, 191; (b) S. Kitagawa, R. Kitaura and S.-I. Noro, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2004, **43**, 2334; (c) P. Horcajada, T. Chalati, C. Serre, B. Gillet, C. Sebrie, T. Baati, J. F. Eubank, D. Heurtaux, P. Clayette, C. Kreuz, J.-S. Chang, Y. K. Hwang, V. Marsaud, P.-N. Bories, L. Cynober, S. Gil, G. Férey, P. Couvreur and R. Gref, *Nat. Mater.*, 2010, **9**, 172; (d) O. M. Yaghi, M. O'Keeffe, N. W. Ockwig, H. K. Chae, M. Eddaoudi and J. Kim, *Nature*, 2003, **423**, 705.
- (a) M. Eddaoudi, J. Kim, N. Rosi, D. Vodak, J. Wachter, M. O'Keeffe and O. M. Yaghi, *Science*, 2002, **295**, 469; (b) S. Surble, C. Serre, C. Mellot-Draznieks, F. Millange and G. Férey, *Chem. Commun.*, 2006, 284.
- (a) N. Klein, I. Senkovska, K. Gedrich, U. Stoeck, A. Henschel, U. Mueller and S. Kaskel, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2009, **48**, 9954; (b) K. Koh, A. G. Wong-Foy and A. J. Matzger, *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, **131**, 4184; (c) K. Koh, A. G. Wong-Foy and A. J. Matzger, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2008, **47**, 677; (d) H. K. Chae, D. Y. Siberio-Perez, J. Kim, Y. B. Go, M. Eddaoudi, A. J. Matzger, M. O'Keeffe and O. M. Yaghi, *Nature*, 2004, **427**, 523; (e) D. Sun, S. Ma, Y. Ke, D. J. Collins and H.-C. Zhou, *J. Am. Chem. Soc.*, 2006, **128**, 3896; (f) R. Banerjee, A. Phan, B. Wang, C. Knobler, H. Furukawa, M. O'Keeffe and O. M. Yaghi, *Science*, 2008, **319**, 939; (g) G. Férey, C. Mellot-Draznieks, C. Serre, F. Millange, J. Dutour, S. Surblé and I. Margiolaki, *Science*, 2005, **309**, 2040; (h) A. Sonnauer, F. Hoffmann, M. Fröba, L. Kienle, V. Duppel, M. Thommes, C. Serre, G. Férey and N. Stock, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2009, **48**, 3791; (i) D. Yuan, D. Zhao, D. J. Timmons and H.-C. Zhou, *Chem. Sci.*, 2011, **2**, 103.
- B. Liu, H. Shioyama, T. Akita and Q. Xu, *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, **130**, 5390.
- (a) Y. K. Hwang, D.-Y. Hong, J.-S. Chang, S. H. Jung, Y.-K. Seo, J. Kim, A. Vimont, M. Daturi, C. Serre and G. Férey, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2008, **47**, 4144; (b) Y. Pan, B. Yuan, Y. Li and D. He, *Chem. Commun.*, 2010, **46**, 2280.
- O. I. Lebedev, F. Millange, C. Serre, G. Van Tendeloo and G. Férey, *Chem. Mater.*, 2005, **17**, 6525.

## 4.6 Einführung chiraler Gruppen durch PSM von Cr-MIL-101-NH<sub>2</sub>

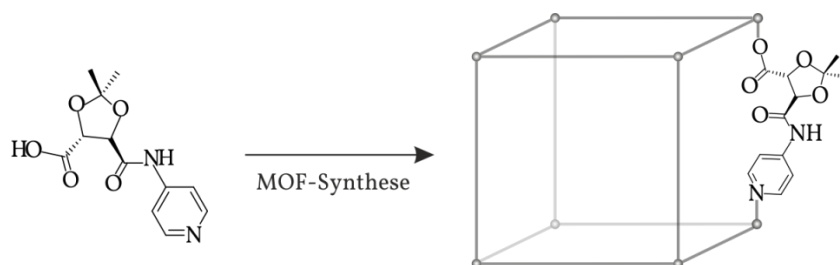
### 4.6.1 Hintergrund

Aufgrund des modularen Aufbaus und der Möglichkeit, post-synthetische Modifizierungsreaktionen durchzuführen, ist die Darstellung chiraler MOFs intensiv untersucht worden.<sup>179</sup> Als mögliche und wichtige Anwendungsgebiete sind die chirale Katalyse und die Enantiomerentrennung hervorzuheben.<sup>180,50</sup>

Zur Einführung von Stereoinformationen in einen MOF, wurden drei Varianten zur Funktionalisierung von MOFs verwendet: Die Verwendung chiraler Linker, die post-synthetische Modifizierung der organischen Baueinheit oder die PSM der anorganischen Baueinheit durch Ligandenaustausch am Metallzentrum. Diese Wege sind im Folgenden beschrieben.

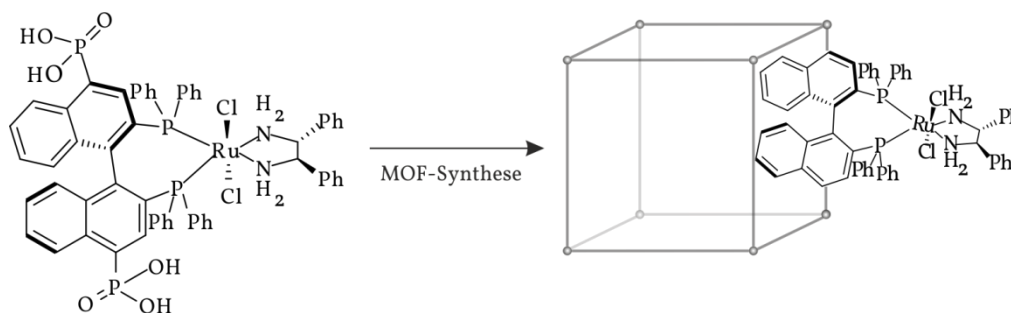
#### Einsatz chiraler Linker und chiraler Substanzen zur MOF-Synthese

Durch Einsatz des chiralen Linkers (4*R*,5*R*)-2,2-Dimethyl-5-[(4-pyridinylamino)carbonyl]-1,3-dioxolan-4-carbonsäure (L) konnte der erste literaturbekannte chirale MOF, POST-1 ([Zn<sub>3</sub>(μ<sub>3</sub>O)(L)<sub>6</sub>]•2H<sub>3</sub>O•12H<sub>2</sub>O, synthetisiert werden (Abbildung 4.6.1).<sup>49</sup> Der Einsatz als Katalysator in der Umesterung von 2,4-Dinitrophenylacetat mit 1-Phenyl-2-propanol führte zu einem Enantiomerenüberschuss von 8 % im Produktgemisch.



**Abbildung 4.6.1** Schematische Darstellung der Synthese von POST-1. Durch Einsatz eines chiralen Linkers erhält das MOF-Gerüst Stereoinformationen.

Durch Einbau eines chiralen BINAP-Derivats (BINAP= 2,2'-bis-(diphenylphosphino)-1,1'-binaphthyl), welches zuvor mit einem katalytisch-aktiven Rutheniumkomplex modifiziert wurde, konnte ein chirales Netzwerk erhalten werden (Abbildung 4.6.2).<sup>181</sup>



**Abbildung 4.6.2** Einbringung von Stereoinformationen durch Einsatz eines chiralen Linkers. Der Rutheniumkomplex ist in der katalytischen Hydrierung von Ketonen aktiv.

Der Einsatz des MOFs führt in der heterogenen asymmetrischen Hydrierung von Ketonen zu extrem hohen Enantiomerenüberschüssen (ee= 99.2 %) mit nahezu quantitativen Ausbeuten. Wird der Katalysator nach der Reaktion recyclet und in der nächsten Reaktion wieder eingesetzt, so erreicht er nach dem achten Durchgang noch ein Umsatz von 85% mit einem ee von 99 %.

Einen etwas abgewandelten Weg zur Darstellung chiraler MOFs wurde von Fedin *et al.* verfolgt.<sup>49</sup> Hier wurde zur Reaktandenmischung der MOF-Synthese die chirale L-Milchsäure (L-M) gegeben und es wurde der chirale, poröse MOF ( $[\text{Zn}_2(\text{bdc})(\text{L-M})(\text{dmf})] \cdot \text{DMF}$ ; bdc= 1,4-Benzoldicarboxylat) erhalten. Im Unterschied zu den zuvor beschriebenen chiralen MOFs, verbückt L-Milchsäure nicht die anorganischen Baueinheiten sondern ist an freie Koordinationsstellen am Metallzentrum gebunden. Der chirale MOF wurde in ein Glasrohr überführt und analog der Kieselgel-Säulenchromatographie zur Trennung chiraler Sulfoxide eingesetzt. Die Verhältnisse der Enantiomere wurden mittels  $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie unter Einsatz chiraler Lanthanoid-Shiftreagenzien bestimmt (s. Kapitel 3.1.1). Des Weiteren wurde der MOF als Katalysator zur Synthese von Sulfoxiden aus Sulfiden mit Wasserstoffperoxid eingesetzt. Es zeigte sich, dass in einigen Fällen ein Enantiomerenüberschuss von 100 % er-

reicht werden konnte, also ein enantiomerenreiner Stoff. Des Weiteren wurde der MOF zur Enantiomerentrennung chiraler Sulfoxide bzw. chiraler Alkohole aus einer Dichlormethanolösung eingesetzt.<sup>46,52</sup> Eine partielle Trennung konnte durch bevorzugte Adsorption eines Enantiomers erreicht werden. Durch anschließende Extraktion konnte dieses Enantiomer aus dem MOF gewaschen werden.

In einer weiteren Arbeit wurde ein chirales Netzwerk erhalten, indem D-Camphersäure als enantiomerenreines, strukturdirigierendes Agens verwendet werden konnte.<sup>182</sup> Die D-Camphersäure wird in den Poren des MOFs durch Wasserstoffbrückenbindungen und elektrostatische Wechselwirkungen gebunden.

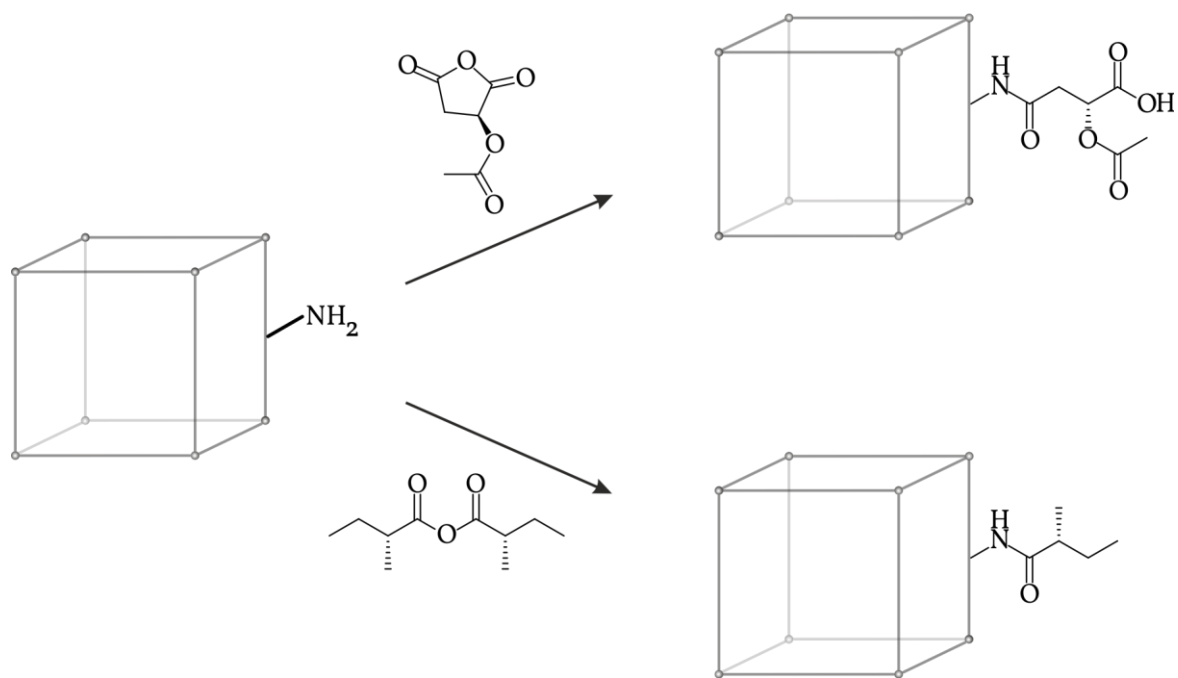
Die Einführung chiraler Gruppen ist jedoch nicht nur durch Einsatz komplexfunktionalisierter möglich. Die post-synthetische Modifizierung funktioneller Gruppen innerhalb des Netzwerks erlaubt die Kupplung chiraler Reaktanden an beispielsweise Aminogruppen.

#### **Einbringung chiraler Gruppen durch PSM der organischen Baueinheiten**

Mittels post-synthetischer Modifizierung der organischen Baueinheiten (s. Kapitel 4.3) lassen sich chirale Gruppen in ein achirales Gerüst einführen.

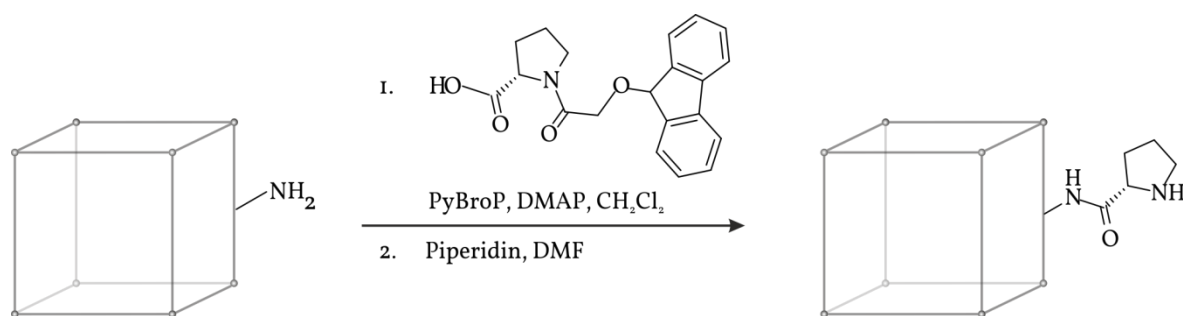
So wurde IRMOF-3 mit den chiralen Carbonsäureanhydriden (*S*)-2-Acetoxybernsteinsäureanhydrid und (*S*)-2-Methylbutansäureanhydrid umgesetzt, um eine chirale Amidfunktionalität zu erhalten (Abbildung 4.6.3).<sup>43</sup> Jedoch wurde die Substanz weder in der chiralen Katalyse noch in der Enantiomerentrennung eingesetzt.





**Abbildung 4.6.3** Post-synthetische Modifizierung von IRMOF-3 mit den chiralen Carbonsäureanhydriden *(S)*-2-Acetoxybernsteinsäureanhydrid und *(S)*-2-Methylbutansäureanhydrid zur Einführung chiraler Gruppen. Zur Vereinfachung ist nur die Modifizierung eines Linkers gezeigt.

Das Einführen der  $\alpha$ -Aminosäuren Prolin und Alanin in die Poren von In-MIL-68- $\text{NH}_2$  gelang unter Verwendung von Fmoc-geschütztem Prolin (Fmoc= Fluorenylmethoxycarbonyl) oder Fmoc-geschütztem Alanin (Abbildung 4.6.4).<sup>48</sup> Die Schutzgruppen konnten unter Erhalt der Kristallinität entfernt werden.



**Abbildung 4.6.4** Post-synthetische Modifizierung zur kovalenten Kupplung der Aminosäure Prolin an In-MIL-68- $\text{NH}_2$ . Im ersten Schritt wird mittels PyBroP (brom-tris-pyrrolidinphosphoniumhexafluorborat) und DMAP (4-Dimethylaminopyridin) Fmoc-geschütztes Prolin an die freien Aminogruppen gekoppelt. Im zweiten Schritt wird mittels Piperidin als schwache Base die Schutzgruppe entfernt, so dass der Aminosäure-funktionalisierte MOF entsteht.

Da diese kovalent-gebundenen Aminosäuren interessante Wasserstoffbrückenbindungsdonor- und -akzeptormuster aufweisen, sind die Aminosäure-funktionalisierten MOFs überaus interessant für die Trennung chiraler Reagenzien.

Die Indium-Metallzentren bieten interessante Aspekte für katalytische Reaktionen. Jedoch wurde die Substanz dahingehend nicht untersucht.

Durch Einbau des *trans*-4,4'-Stilbendicarboxylat-Linkers (SDC,  $\text{O}_2\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}_2$ ) wurde in einem MOF ( $[\text{Zn}_4\text{O}(\text{SDC})_3]$ ) eine frei zugängliche Doppelbindung implementiert.<sup>129</sup> Die Bromierung der Doppelbindung führt ausschließlich zur Bildung der *meso*-Verbindung. Im Gegensatz dazu führt die Bromierung von Stilben in Lösung zu einem drei-Komponenten-Gemisch aus zwei Enantiomeren und einer *meso*-Verbindung. Dieser MOF wurde weder in katalytischen Reaktionen noch in der Enantiomerentrennung getestet.

### Einbringung chiraler Gruppen durch PSM der anorganischen Baueinheiten

Mittels post-synthetischer Modifizierung lassen sich chirale Moleküle durch Ligandenaustausch in MOFs einführen. Dadurch konnte das chirale Prolinderivat (*S*)-N-(Pyridin-4-yl)-pyrrolidin-2-carboxamid an die Koordinationsstellen der  $\text{Cr}^{3+}$ -Ionen in Cr-MIL-101 eingeführt werden.<sup>47</sup> Mit dieser Substanz konnte die Aldolreaktion zwischen verschiedenen Substraten erfolgreich katalysiert werden. Dabei wurden zum Teil Enantiomerenüberschüssen von  $ee > 80\%$  erreicht. Die Produkte wurden mittels chiraler HPLC untersucht.

### Anwendungen chiraler MOFs

Die Trennung von Enantiomeren ist ein präsenes Problem in der Chemie, Pharmazie, Pflanzenschutzmittelindustrie oder Lebensmittelindustrie.<sup>183,184</sup> Aufgrund der physikalisch gleichen Eigenschaften in achiralen Umgebungen, sind Enantiomere nur durch Überführung in Diastereomere voneinander zu trennen. Dies kann durch kovalente Diastereomere geschehen oder durch Darstellung von diastereomeren Komplexen (dabei steht der Begriff Komplex für eine Art Cluster aus zwei organischen Molekülen). Die erste Variante erfordert die Spaltung der Diastereomere nach deren Trennung in die Enantiomere. Jedoch ist dieser Prozess kosten- und zeitintensiv, weshalb man zunehmend auf die Bildung von diastereomeren Komplexe zurückgreift. Um diese zu

erzeugen, benötigt man chirale stationäre Phasen, wie diese beispielsweise in HPLC-, Kapillarelektrophorese- oder GC-Säulen zum Einsatz kommen und vornehmlich aus Polysacchariden oder Cyclodextrinen bestehen. Wird ein Enantiomerengemisch durch solch eine Säule geleitet, wechselwirkt ein Enantiomer stärker mit der stationären Phase als das andere Enantiomer. Diese Wechselwirkungen beruhen auf Wasserstoffbrückenbindungen und Van-der-Waals-Wechselwirkungen. Das stärker wechselwirkende Enantiomer erfährt so eine starke Retention und kann im besten Falle vom anderen Enantiomer abgetrennt werden.

Chiraler MOFs wurden bereits erfolgreich zur Enantiomerentrennung in der HPLC<sup>185</sup> und Gaschromatographie eingesetzt.<sup>51</sup> Durch Beschichtung einer GC-Säule mit dem chiralen MOF  $[\text{Cu}(\text{sala})]_2(\text{H}_2\text{O})_n$ ;  $\text{H}_2\text{sala} = N$ -(2-Hydroxybenzyl)-L-alanin konnten Enantiomerenmischungen von diversen Verbindungen (Citronellal, Campher, div. Aminosäuren, chirale Alkohole) vollständig oder zumindest teilweise voneinander getrennt werden. Es konnte zudem in einem Vergleichsexperiment gezeigt werden, dass die helikale Struktur des MOFs für die Trennleistung unabdingbar ist. In einem Vergleichsexperiment wurden GC-Säulen mit dem Komplex  $[\text{Cu}(\text{sala})]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  beschichtet. Somit ist das chirale Porensystem ausschlaggebend für die Trennung.

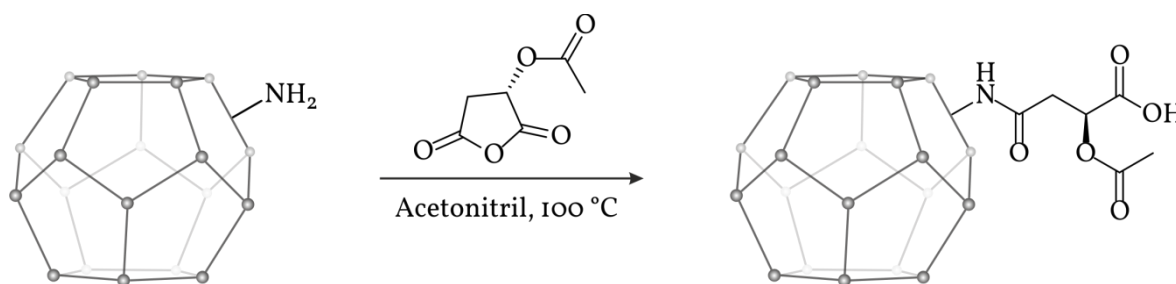
Die Trennleistung eines chiralen MOFs für ein Substanzgemisch ist in den meisten Fällen unvorhersehbar und muss experimentell bestimmt werden. Ein interessanter Ansatz verfolgten Snurr *et al.*<sup>186</sup> Durch Einsatz quantenmechanischer Rechnungen konnten die Wechselwirkungen zwischen einem Wirt (in dem Fall der MOF) und einem Gast (chirale Substanz) berechnet und damit zumindest tendenziell das Potential in der chiralen Trennung eines chiralen Stoffes vorhergesagt werden.

Die Synthese des mittels kovalenter post-synthetischer Modifizierung der organischen Baueinheiten hergestellte Cr-MIL-101-AH wird im folgenden Kapitel vorgestellt. Des Weiteren werden die Ergebnisse der Enantiomerentrennung durch

Adsorption und anschließender Extraktion chiraler Sulfoxide und Alkohole vorgestellt.

### 4.6.2 Einführung chiraler Gruppen in Cr-MIL-101-NH<sub>2</sub>

Als Modellsystem für die Implementierung von Stereoinformationen wurde aminofunktionalisierter Cr-MIL-101 (Cr-MIL-101-NH<sub>2</sub>) gewählt.<sup>41</sup> Cr-MIL-101-NH<sub>2</sub> eignet sich aufgrund seiner chemischen Stabilität zur Durchführung von post-synthetischen Modifizierungsreaktionen. Die Käfig- und Fenstergrößen (Fenster 12 Å bzw. ~15 Å) erlauben dem sterisch anspruchsvollen Reaktanden (*S*)-2-Acetoxybernsteinsäureanhydrid (Durchmesser ~6.4 Å) die Reaktion mit dem Gerüst zu Cr-MIL-101-AH.



**Abbildung 4.6.5** Schematische Darstellung der Reaktion von Cr-MIL-101-NH<sub>2</sub> mit (*S*)-2-Acetoxybernsteinsäureanhydrid zu Cr-MIL-101-AH.

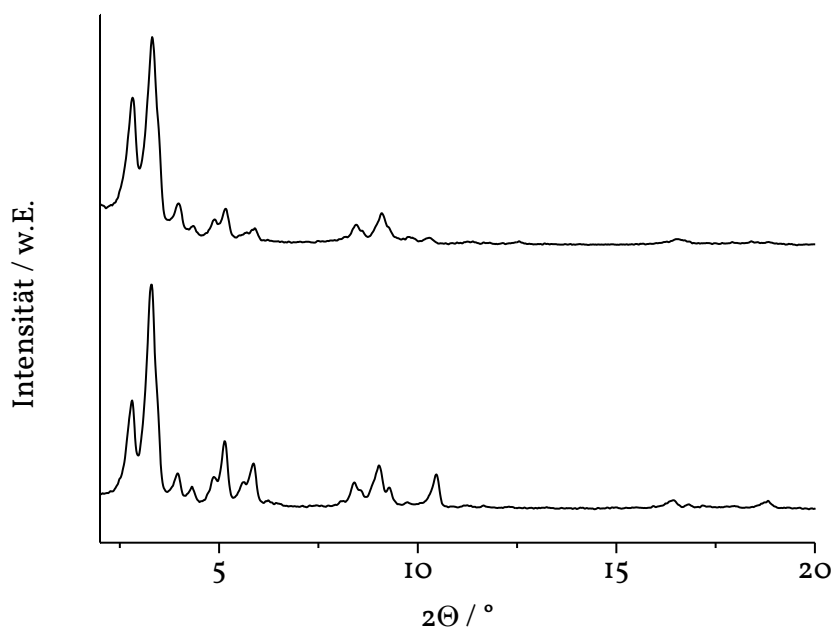
### Durchführung

150 mg Cr-MIL-101-NH<sub>2</sub> (200 µmol) wurden bei 140 °C i. Vak. für 6 h aktiviert. Die Substanz wurde in einen Schlenkkolben überführt und i. Vak. mit 140 mg (*S*)-2-Acetoxybernsteinsäureanhydrid, gelöst in 3 mL trockenem Acetonitril, versetzt. Der Reaktionsansatz wurde eine Stunde stehengelassen und anschließend mittels Mikrowellenstrahlung eine Stunde auf 100 °C erhitzt. Die grüne Suspension wurde abzentrifugiert, in 20 mL trockenem Acetonitril redispergiert und zwei Stunden gerührt. Die Prozedur aus abzentrifugieren und erneutem redispergieren wurde mit 20 mL trockenem Acetonitril jeweils drei Mal und mit trockenem Ethanol jeweils vier Mal wieder-

holt. Nach dem letzten Zentrifugengang wurde der grüne Feststoff bei 70 °C getrocknet.

### Charakterisierung

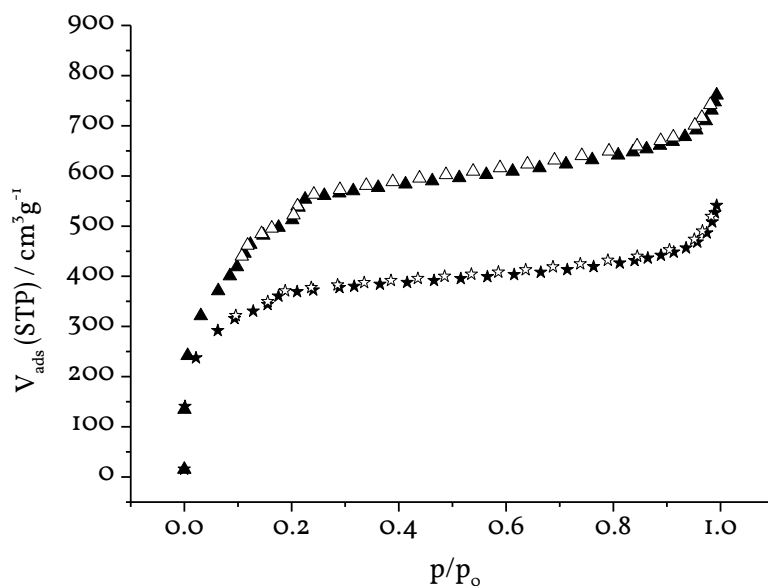
Mittels Röntgenpulverdiffraktometrie wurde untersucht ob die Kristallinität während der Reaktion erhalten geblieben ist (Abbildung 4.6.6). Das Diffraktogramm im Vergleich mit Cr-MIL-101-NH<sub>2</sub> zeigt weder zusätzlich auftretende Reflexe noch einen Verlust der strukturellen Integrität.



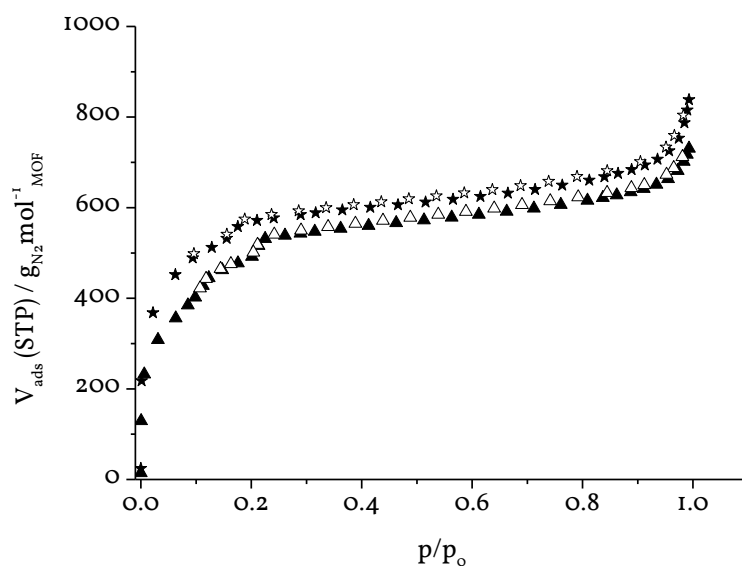
**Abbildung 4.6.6** Vergleich der Diffraktogramme von Cr-MIL-101-NH<sub>2</sub> (unten) und Cr-MIL-101-AH. Es zeigt sich, dass das Gerüst während der Reaktion erhalten geblieben ist.

Durch Einbau eines sterisch-anspruchsvollen Anhydrids sollte die Stickstoffadsorptionskapazität deutlich sinken. Mittels Stickstoff-Sorptionsmessungen konnte dies bestätigt werden. In Abbildung 4.6.7 sind die Adsorptions- und Desorptionsisothermen von Cr-MIL-101-NH<sub>2</sub> und Cr-MIL-101-AH bzw. deren aufgenommenen Mengen Stickstoff (in cm<sup>3</sup> adsorbierten Stickstoff pro Gramm MOF) dargestellt. Da sich die Isothermen aufgrund der unterschiedlichen Molmassen (Cr-MIL-101-NH<sub>2</sub>: 768 g/mol und Cr-MIL-101-AH: 1239 g/mol) schwer miteinander vergleichen lassen, sind die Isothermen

in Abbildung 4.6.8 in anderer Auftragung (Gramm adsorbierten Stickstoffs pro Mol MOF) dargestellt.



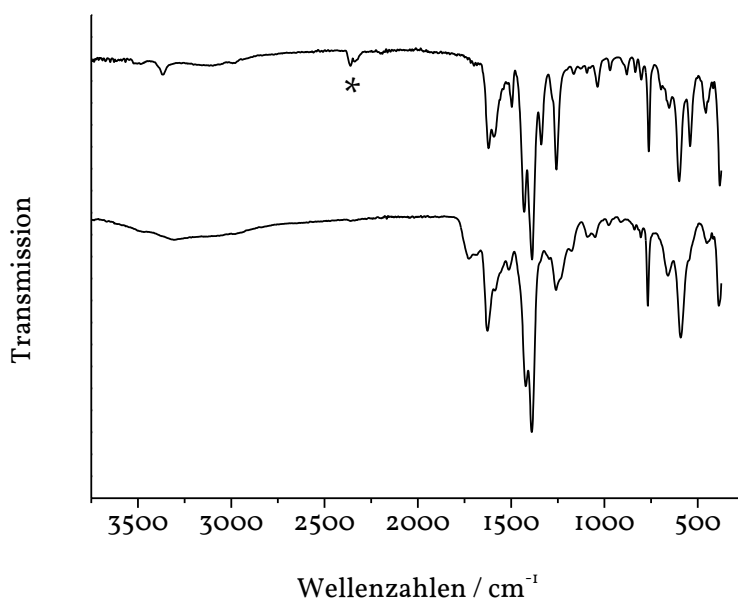
**Abbildung 4.6.7** Sorptionsisothermen für Cr-MIL-101-NH<sub>2</sub> (Adsorption: ausgefüllte Sterne; Desorption: leere Sterne) und Cr-MIL-101-AH (Adsorption: ausgefüllte Dreiecke; Desorption: leere Dreiecke).



**Abbildung 4.6.8** Sorptionsisothermen für Cr-MIL-101-NH<sub>2</sub> (Adsorption: ausgefüllte Sterne; Desorption: leere Sterne) und Cr-MIL-101-AH (Adsorption: ausgefüllte Dreiecke; Desorption: leere Dreiecke). Die Veränderung der Isothermen verglichen mit den Isothermen in Abbildung 4.6.7 ergibt sich durch die unterschiedliche Auftragung der Ordinate.

Es zeigt sich, dass die BET-Oberfläche von  $S_{\text{BET}} = 1871 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$  für Cr-MIL-101-NH<sub>2</sub> auf  $S_{\text{BET}} = 1199 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$  für Cr-MIL-101-AH nach der Reaktion sinkt. Da das Produkt mehrmals intensiv gewaschen wurde, kann ausgeschlossen werden, dass Carbonsäureanhydrid oder sonstige Reaktions- bzw. Zersetzungsprodukte innerhalb der Poren adsorbiert sind.

Einen weiteren Hinweis auf die erfolgreiche Funktionalisierung geben Infrarot- und Raman-Spektroskopie. Das gebildete Amid, die eingebrachte aliphatische Methylgruppe sowie das Verschwinden der -NH<sub>2</sub>-Streckschwingung des Cr-MIL-101-NH<sub>2</sub> sollten in den Spektren zu beobachten sein (Abbildung 4.6.9). Eine Zuordnung der Signale erfolgt in Tabelle 4.6.2.1.

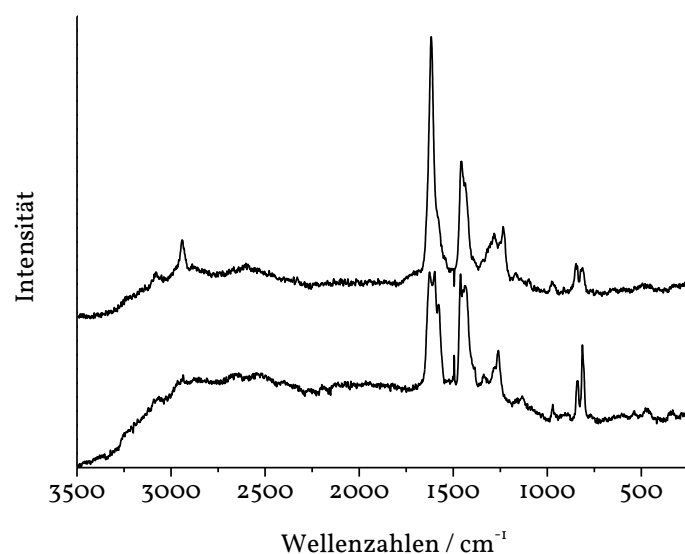


**Abbildung 4.6.9** IR-Spektren von Cr-MIL-101-NH<sub>2</sub> (oben) und Cr-MIL-101-AH (unten). Die mit einem Stern markierte Bande bei  $2345 \text{ cm}^{-1}$  ist Kohlenstoffdioxid zuzuordnen.

Die wohl prägnanteste Veränderung ist das Verschwinden der -N-H-Streckschwingungen der Aminogruppe bei  $3510 \text{ cm}^{-1}$  und  $3365 \text{ cm}^{-1}$ . Dies deutet darauf hin, dass eine erfolgreiche Funktionalisierung stattgefunden hat. Der Vergleich der Raman-Spektren von Cr-MIL-101-NH<sub>2</sub> und Cr-MIL-101-AH zeigen deutlich die aliphatischen C-H-Streckschwingungssignale bei  $2939 \text{ cm}^{-1}$  (Abbildung 4.6.10 und Abbildung 4.6.10). Das Auftreten der Streckschwingung für die C=O-

Gruppe der Amidbindung in Cr-MIL-101-AH bei  $1728\text{ cm}^{-1}$  im IR- und bei  $1714\text{ cm}^{-1}$  im Raman-Spektrum ist ein starker Hinweis für die erfolgreiche Funktionalisierung. Des Weiteren ist die N-H-Deformationsschwingung der Amidgruppe in Cr-MIL-101-AH bei  $1517\text{ cm}^{-1}$  zu beobachten. Die –C-N-Streckschwingung ist im IR-Spektrum bei  $1268\text{ cm}^{-1}$  zu beobachten.

Eine Zuordnung der charakteristischen Signale erfolgt in Tabelle 4.6.2.1.



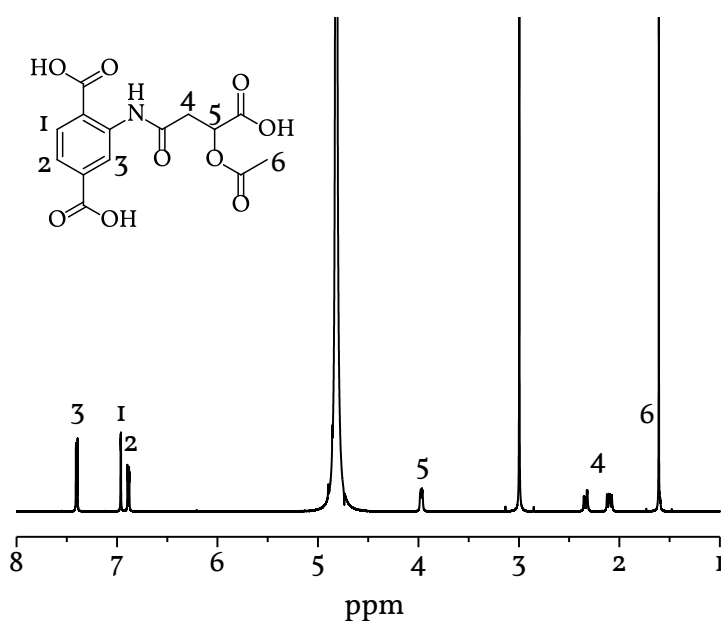
**Abbildung 4.6.10** Raman-Spektren von Cr-MIL-101-NH<sub>2</sub> (unten) und Cr-MIL-101-AH (oben). Aufgrund von Fluoreszenz wird ein starker Untergrund beobachtet.

**Tabelle 4.6.2.1** Zuordnung der Signale der IR- und Raman-Spektren von Cr-MIL-101-AH.

Schwingung	$\tilde{\nu}_{\text{IR}} / \text{cm}^{-1}$	$\tilde{\nu}_{\text{Raman}} / \text{cm}^{-1}$
$\nu$ C=O Amid	1728	n.b.
$\nu_a$ O-C-O Carboxylat	1626	1617
$\nu_a$ O-C-O Carboxylat	1420	1434
$\nu$ C-H aromatisch	n.b.	3080
$\nu$ C-H aliphatisch	n.b.	2939
$\nu$ C-N	1268	n.b.
$\delta$ N-H	1517	n.b.

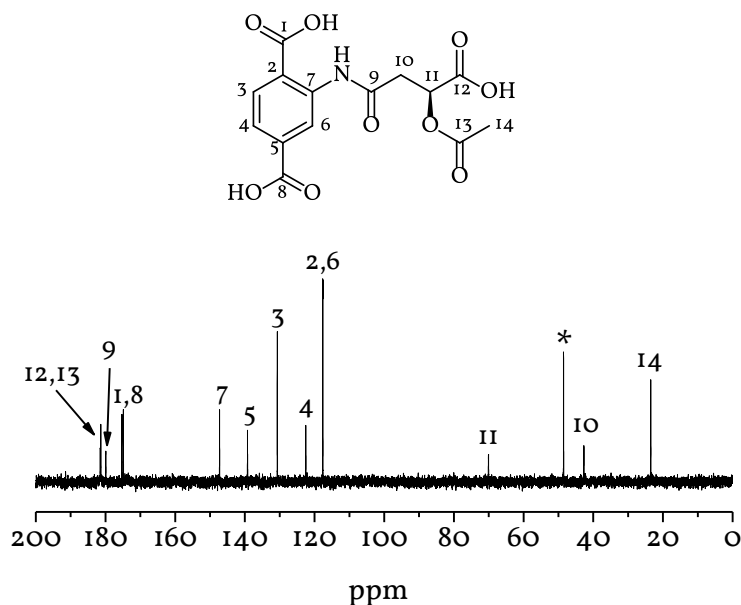


Den eindeutigsten Beweis zur erfolgreichen Funktionalisierung gibt jedoch die  $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie der extrahierten Linker-Moleküle (Abbildung 4.6.11). Die Messung erfolgt in MeOD und NaOD/D<sub>2</sub>O (MeOD zu 5%NaOD: 9 zu 1), da aufgrund der Labilität der Estergruppe das Lösungsmittelgemisch NaOD/D<sub>2</sub>O nicht geeignet ist. Da keine Signale von Aminoterephthalsäure, sondern ausschließlich Produktsignale beobachtet werden, ist davon auszugehen, dass Cr-MIL-101-NH<sub>2</sub> quantitativ modifiziert wurde. Eine quantitative Funktionalisierung der Aminogruppen in Cr-MIL-101-NH<sub>2</sub> wurde zuvor für die Reaktion mit Ethylisocyanat gezeigt.<sup>41</sup>



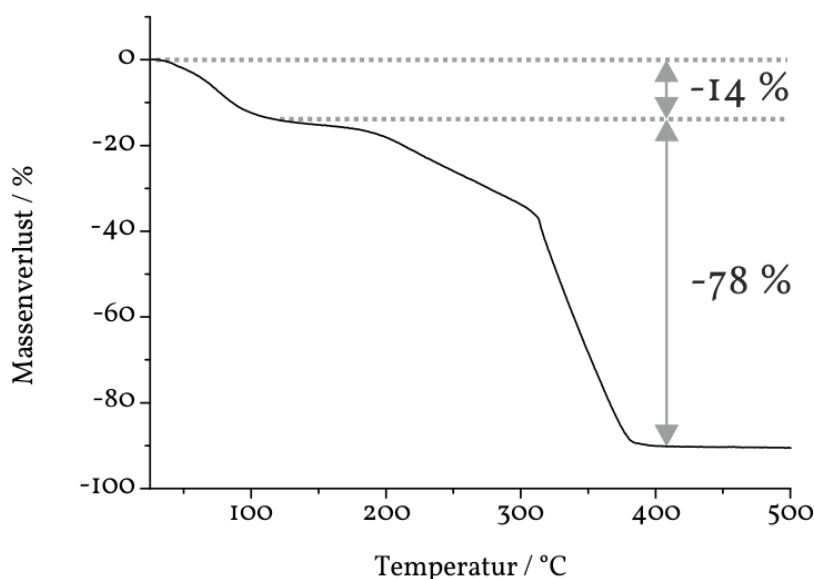
**Abbildung 4.6.11** 500 MHz  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum des abgebildeten Linkers. Die beiden Protonen (4) neben dem Stereozentrum bilden zwei Signale. Die zusätzlichen Signale sind Wasser (4.83 ppm) und Methanol (2.99 ppm) zuzuordnen, die als Lösungsmittel eingesetzt wurden. Die Signale für die Methylenprotonen (4) spalten aufgrund der Nachbarschaft zum Proton an der chiralen Gruppe (5) in zwei Signale auf.

Des Weiteren wurde ein  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum der extrahierten Linker-Moleküle von Cr-MIL-101-AH aufgenommen (Abbildung 4.6.12).



**Abbildung 4.6.12** 500 MHz  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum der extrahierten Linker-Moleküle von Cr-MIL-101-AH. Das Methanolsignal bei 49 ppm ist mit einem Stern markiert.

Mittels Thermogravimetrie wurde die thermische Stabilität der Verbindung untersucht (Abbildung 4.6.13). Es sind prinzipiell zwei Stufen zu erkennen. Die erste resultiert aus einem Verlust von neun adsorbierten Wassermolekülen pro Formeleinheit Cr-MIL-101-AH. Die zweite Stufe mit einem Massenverlust von 78 % ist eine Folge der Zersetzung des organischen Linkers (theoretischer Massenverlust 84 %). Diese Stufe lässt sich offensichtlich noch in zwei weitere unterteilen, die jedoch nicht aufgelöst werden konnten. Zunächst zersetzt sich vermutlich die post-synthetisch eingebrachte chirale Gruppe, anschließend der Rest des Terephthalat-Linkers.



**Abbildung 4.6.13** Ergebnisse der TG-Analyse der Verbindung Cr-MIL-101-AH. Die erste Stufe resultiert aus einem Verlust adsorbierter Wassermoleküle. Bei höheren Temperaturen erfolgt die Zersetzung der organischen Linkermoleküle.

Aufgrund dieser durchgeführten Charakterisierung der Substanz konnte eindeutig nachgewiesen werden, dass Cr-MIL-101-NH<sub>2</sub> erfolgreich quantitativ mit (*S*)-2-Acetoxybernsteinsäureanhydrid zu Cr-MIL-101-AH post-synthetisch modifiziert werden konnte.

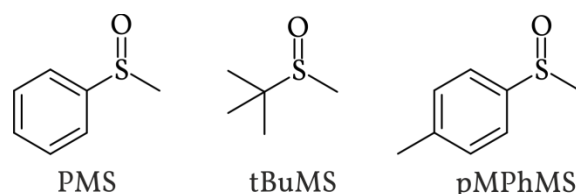
Durch Einbringung chiraler Gruppen sollte Cr-MIL-101-AH ein idealer Kandidat zum Einsatz in der chiralen Enantiomerentrennung sein.

#### 4.6.3 Enantiomerentrennung mit Cr-MIL-101-AH

Die Enantiomerentrennungen wurden mit Cr-MIL-101-AH durchgeführt. Dazu wurde die im vorigen Kapitel 4.6.1 vorgestellte Adsorption aus Lösung angewendet.<sup>46,52</sup> Cr-MIL-101-AH ( $[\text{Cr}_3(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_2(\mu_3\text{-O})(\text{O}_2\text{CC}_6\text{H}_3(\text{L})\text{CO}_2)_3] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{L}=\text{C}_6\text{H}_8\text{NO}_5$ ) wurde mit einem racemischen Gemisch (beide Enantiomere liegen im Verhältnis 1:1 vor) des zu trennenden Sulfoxids oder Alkohols versetzt, wobei ein molares Verhältnis von „chiraler Gruppe in Cr-MIL-101“ : Sulfoxid/Alkohol von 1:1 gewählt wurde. Nach Einstellung des Adsorptionsgleichgewichts wurde Cr-MIL-101-AH abzentrifugiert und die überstehende Lösung <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch unter Einsatz des Lanthanoid-Shiftreagenz ( $\text{Eu}(\text{hfc})_3$ ,  $\text{C}_{42}\text{H}_{42}\text{EuF}_{21}\text{O}_6$ ) charakterisiert. Die abzentrifugierte Substanz

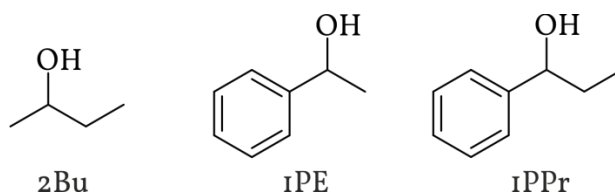
wurde einmal mit wenig *n*-Hexan gewaschen und dreimal mit Methanol extrahiert. Die Methanolextrakte wurden ebenfalls  $^1\text{H}$ -NMR-spektroskopisch charakterisiert.

Diese Trennungsversuche wurden für drei chirale Sulfoxide durchgeführt: Phenylmethylsulfoxid (PMS), *tert*-Butylmethylsulfoxid (tBuMS) und *p*-Methylphenylmethylsulfoxid (pMPhMS, Abbildung 4.6.14).



**Abbildung 4.6.14** Übersicht über die zur chiralen Trennung verwendeten Sulfoxide.

Des Weiteren wurden drei chirale Alkohole untersucht: 2-Butanol (2Bu), 1-Phenyl-1-ethanol (1PE) und 1-Phenyl-1-propanol (1PPr, Abbildung 4.6.15):



**Abbildung 4.6.15** Übersicht über die zur chiralen Trennung verwendeten Alkohole.

### Durchführung

**Sulfoxidtrennung:** 50 mg (40  $\mu\text{mol}$ ) Cr-MIL-101-AH wurden in 2 mL trockenem Dichlormethan suspendiert und das entsprechende racemische Sulfoxid hinzugegeben (PMS: 16.8 mg (0.12 mmol); tBuMS: 14.4 mg (0.12 mmol); pMPhMS: 18.5 mg (0.12 mmol)). Die Suspension wurde drei Tage gerührt und anschließend abzentrifugiert. Die überstehende Lösung (I) wurde auf einen Enantiomerenüberschuss überprüft (s.u.). Der grüne Feststoff wurde einmal in 2 mL *n*-Hexan redispergiert, um an der Oberfläche adsorbiertes Sulfoxid zu entfernen, und anschließend wieder abzentrifugiert. Zur Extraktion des adsorbierten Sulfoxids wurde der grüne Feststoff in 2 mL trockenem Methanol redispergiert und einen Tag bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde der Feststoff abzentrifugiert und wieder mit Methanol für einen Tag extrahiert. Dieser Prozess wurde insgesamt drei Mal wiederholt. Die Methanolextrakte

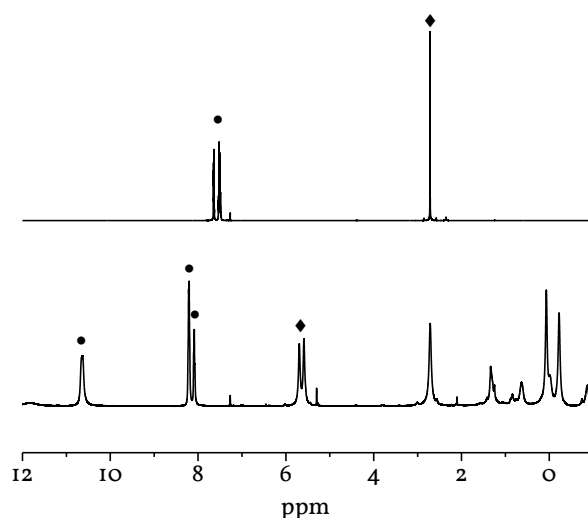
wurden vereinigt (**2**), das Lösungsmittel verdampft, der Rückstand in deuteriertem Chloroform aufgenommen und zur Untersuchung des Enantiomerenüberschusses das chirale Shiftreagenz Europium(III)tris[3-(heptafluorpropylhydroxymethylen)-*d*-campherat] ( $\text{Eu}(\text{hfc})_3$ ) hinzugegeben (für 1-Phenylethanol: 1.4 mg, 1-Phenylpropanol: 1.25 mg, 2-Butanol: 2.3 mg).

*Alkoholtrennung:* 50 mg (40  $\mu\text{mol}$ ) Cr-MIL-101-AH wurden in 2 mL deuteriertem Dichlormethan suspendiert und der entsprechende racemische Alkohol hinzugegeben (2Bu: 8.8 mg (0.12 mmol); 1PE: 14.7 mg (0.12 mmol); 1PPr: 16.3 mg (0.12 mmol)). Die Suspension wurde drei Tage gerührt und anschließend der Feststoff abzentrifugiert. Die überstehende Lösung (**1**) wurde auf einen Enantiomerenüberschuss überprüft (s.u.). Der grüne Feststoff wurde einmal in *n*-Hexan redispergiert, um an der Oberfläche adsorbierten Alkohol zu entfernen, und anschließend wieder abzentrifugiert. Zur Extraktion des adsorbierten Alkohols wurde der grüne Feststoff in deuteriertem Dichlormethan redispergiert und einen Tag bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde der Feststoff abzentrifugiert und wieder mit deuteriertem Dichlormethan für einen Tag extrahiert. Dieser Prozess wurde insgesamt drei Mal wiederholt. Die Extrakte wurden vereinigt (**2**) und zur Untersuchung des Enantiomerenüberschusses das chirale Lanthanoid-Shiftreagenz (LSR) Europium(III)tris[3-(heptafluorpropylhydroxymethylen)-*d*-campherat] ( $\text{Eu}(\text{hfc})_3$ ) hinzugegeben (für Phenylmethylsulfoxid: 2.7 mg, für tert-Butylmethylsulfoxid: 3.3 mg, für p-Methylphenylmethylsulfoxid: 2.6 mg).

Im Folgenden werden  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren und deren Auswertung für das System Phenylmethylsulfoxid (PMS) detailliert dargestellt. Die Auswertung der anderen Spektren verlief analog.

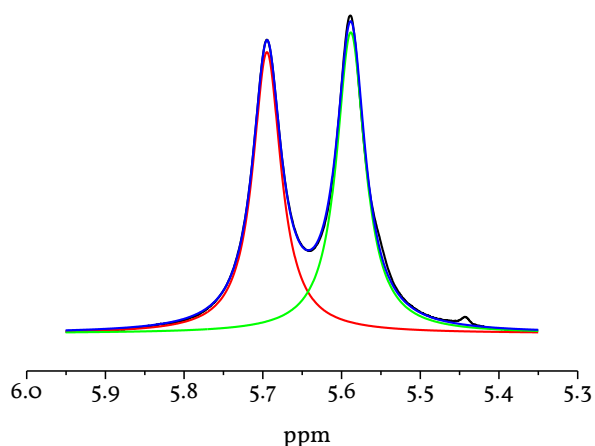
Zunächst wurde ein  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum der überstehenden Lösung (**1**, s.o.) aufgenommen. Es zeigt sich, nach Zugabe des LSR, die zu erwartende Signalverschiebung zu größeren ppm-Werten (Tiefeldverschiebung, Abbildung 4.6.16). Das Multiplett des Phenylrings (gekennzeichnet mit einem Kreis) ist in drei Signale aufgespalten, das

Singulett der Methylgruppe (gekennzeichnet mit einem Karo) ist in zwei Signale aufgespalten, welche den einzelnen Enantiomeren zuzuordnen sind.



**Abbildung 4.6.16** 500 MHz  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren des reinen Phenylmethanolsulfoxids (oben) und von (I) nach Zugabe des LSR (unten). Das Verhältnis PMS:LSR beträgt 1:3, die Spektren wurden in  $\text{CCl}_4/\text{CDCl}_3$  im Verhältnis 4:9:1 gemessen. Die nicht gekennzeichneten Signale sind dem LSR zuzuordnen.

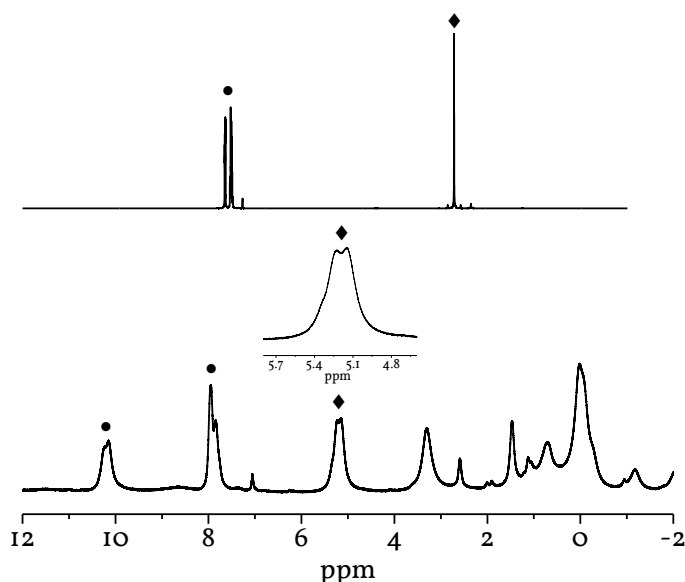
Mittels einer Lorentz-Funktion können die zwei sich überlagernde Signale bei 5.6 ppm ausgewertet und das integrale Verhältnis der einzelnen Signale bestimmt werden (Abbildung 4.6.17).



**Abbildung 4.6.17** Lorentz-Fit der durch die Methylgruppen verursachten Signale der überstehenden Lösung (I) nach der Phenylmethanolsulfoxidadsorption. Rot: Fit des Signals bei 5.69 ppm, grün: Fit des Signals bei 5.58 ppm, blau: resultierende Kurve aus der Addition beider gefitteten Kurven.

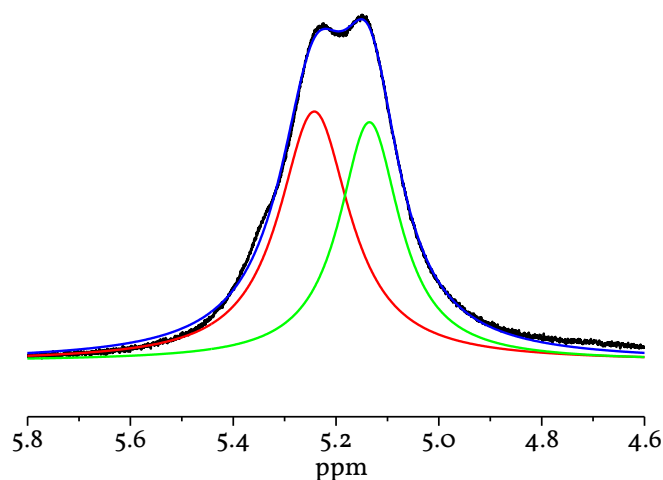
Das Verhältnis der Kurvenflächen beträgt 1:1.12, wobei im Folgenden immer das integrale Verhältnis des linken zum rechten Signal angegeben wird.

Anschließend wurde unter Zugabe des LSR ein  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum der extrahierten Substanz aufgenommen (Abbildung 4.6.18). Im Vergleich mit dem reinen Phenylmethylsulfoxid sind die Signale ebenfalls tieffeldverschoben. Zusätzlich ist noch eine leichte Signalverbreiterung zu beobachten, die auf Reste von Cr-MIL-101-AH zurückzuführen ist. Diese Signalverbreiterung wirkt sich für jedes Signal gleichmäßig aus und stört daher nicht die Auswertung.



**Abbildung 4.6.18** 500 MHz  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren des reinen Phenylmethylsulfoxids (oben) und der extrahierten Substanz (**2**) nach Zugabe des LSR (unten). Das Verhältnis PMS:LSR beträgt 1:3, die Spektren wurden in  $\text{CCl}_4/\text{CDCl}_3$  im Verhältnis 4.9:1 gemessen. Die nicht gekennzeichneten Signale sind dem LSR zuzuordnen. Das Signal der Methylgruppen bei 5.2 ppm ist zur Verdeutlichung genauer dargestellt.

Werden die zwei sich überlagernde Signale bei 5.18 ppm mit einer Lorentz-Funktion ausgewertet, kann auch hier das integrale Verhältnis der einzelnen Signale bestimmt werden (Abbildung 4.6.19). Es ergibt sich das Verhältnis 1:0.89.



**Abbildung 4.6.19** Lorentz-Fit der zwei sich überlagernde Signale der aus dem MOF extrahierten Lösung (2). Rot: Fit des Signals bei 5.24 ppm, grün: Fit des Signals bei 5.14 ppm, blau: resultierende Kurve aus der Addition beider gefitteter Kurven.

Vergleicht man die Ergebnisse, die für die Kurvenflächenverhältnisse erhalten wurden, so fällt auf, dass diese gegensätzliche Werte ergeben.

Aus den integralen Intensitäten ( $m_1$  und  $m_2$ ) lässt sich der Enantiomerenüberschuss (ee) berechnen:

$$ee = \frac{|m_1 - m_2|}{m_1 + m_2} * 100\%$$

Somit ergibt sich für Lösung (1) ein ee von 5.7 % und für Lösung (2) ein ee von 5.8 %. Da sich mittels  $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie jedoch nicht herausfinden lässt ob das *R*- oder *S*-Enantiomer im Überschuss vorliegt, wurden die Lösungen polarimetrisch untersucht und das Ergebnis mit publizierten Werten verglichen.<sup>187,188,189</sup>

Dadurch ergibt sich: Lösung (1): ee= 5.7 % (*R*-Isomer); Lösung (2): ee= 5.8 % (*S*-Isomer).

Diese Werte ergänzen sich. Wird ein Enantiomer bevorzugt im MOF adsorbiert, so muss in der überstehenden Lösung das andere Enantiomer im Überschuss vorliegen. Im Idealfall sollten diese Werte komplementär sein, was sie im Rahmen der Messgenauigkeit auch sind.



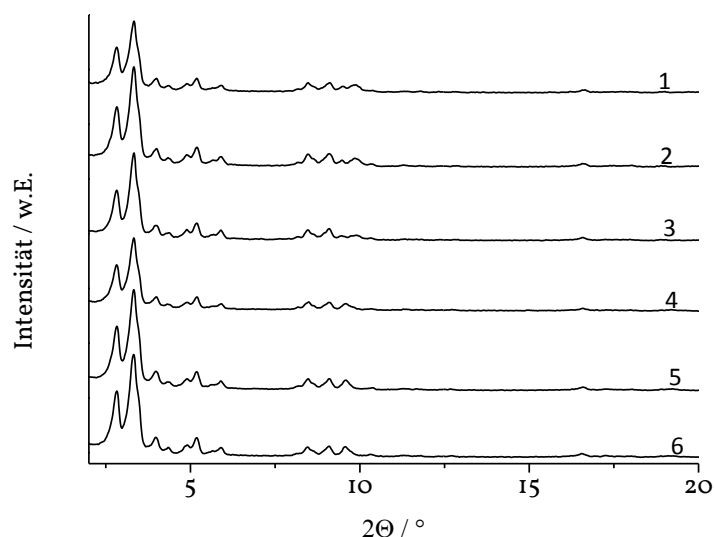
Die Trennungsversuche für die anderen chiralen Sulfoxide tBuMS, pMPhMS und die chiralen Alkohole 2Bu, 1PE, 1PPr wurden analog der zuvor beschriebenen Prozedur ausgewertet. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4.6.3.1 zusammengefasst.

**Tabelle 4.6.3.1** Durchgeführte Trennungsversuche der Enantiomerenmischungen von PMS (Phenylmethylsulfoxid), tBuMS (tert-Butylmethylsulfoxid), pMPhMS (p-Methylphenylmethylsulfoxid), 2Bu (2-Butanol), 1PE (1-Phenyl-1-ethanol) und 1PPr (1-Phenyl-1-propanol). Die Zahlen hinter dem Probenamen geben an ob die überstehende Lösung nach der Adsorption untersucht wurde (1) oder ob die aus dem MOF extrahierte Lösung untersucht wurde (2). Aus dem Intensitätsverhältnis der mittels einer Lorentz-Funktion gefitteten NMR-Signale konnte der Enantiomerenüberschuss berechnet und mittels Polarimetrie einem Enantiomer zugeordnet werden.

Probe	Intensitätsverhältnis	ee	Enantiomer
PMS (1)	1:1.12	5.7 %	R
PMS (2)	1:0.89	5.8 %	S
tBuMS (1)	1:1.9	31 %	S
tBuMS (2)	1:0.54	30 %	R
pMPhMS (1)	1:0.66	20.5 %	S
pMPhMS (2)	1:1.56	21.8 %	R
2Bu (1)	1:1.02	-	-
2Bu (2)	1:1.02	-	-
1PE (1)	1:1.13	6.1 %	R
1PE (2)	1:0.90	5.3 %	S
1PPr (1)	1:0.93	3.6 %	S
1PPr (2)	1:1.07	3.5 %	R

Zusätzlich zu den oben angegebenen Versuchen, wurden für PMS und 1PE Blindversuche mit unmodifiziertem Cr-MIL-101 durchgeführt, um Trennungseffekte auszuschließen, die der Gerüststruktur zu Grunde liegen. Sowohl für PMS als auch für 1PE ergaben die Auswertungen beider Lösungen (1 und 2) ein Verhältnis von 1:1. Daraus lässt sich schließen, dass Cr-MIL-101 nicht geeignet ist, Enantiomergemische von PMS und 1PE zu trennen.

Nach den jeweiligen Trennungsvorversuchen wurden Pulverdiffraktogramme der Cr-MIL-101-AH Substanzen aufgenommen, um sicherzugehen, dass die Substanz während der Trennungsexperimente nicht an Kristallinität verloren hat (Abbildung 4.6.20).



**Abbildung 4.6.20** Pulverdiffraktogramme von Cr-MIL-101-AH nach der jeweiligen chiralen Trennung für PMS (1), tBuMS (2), pMPhMS (3), zBu(4), iPE (5) und iPPr (6).

Von den Cr-MIL-101-AH-Substanzen, die zur Sulfoxidtrennung eingesetzt worden sind, wurden zusätzlich CHNS-Analysen durchgeführt (Tabelle 4.6.3.2). Diese bestätigen, dass die Sulfoxide vollständig aus dem Wirtsgitter extrahiert wurden, da kein Schwefel in den Substanzen vorhanden ist.

**Tabelle 4.6.3.2** CHNS-Analysen der Cr-MIL-101-AH-Proben nach durchgeführter Sulfoxidadsorption. Das Fehlen von Schwefel beweist, dass die zu untersuchenden Sulfoxide komplett aus dem MOF entfernt wurden.

Probe	C (%)	H (%)	N(%)	S (%)
PMS	38.89	3.09	4.10	0
tBuMS	38.93	3.17	4.15	0
pMPhMS	38.77	3.06	4.07	0

Für 2-Butanol konnte keine Trennung der Enantiomere beobachtet werden. Auffällig ist die hohe Trennleistung (bzw. ee) für tBuMS mit einem Enantiomerenüberschuss von 31 % und für pMPhMS mit einem Enantiomerenüberschuss von 21 %. Selbst die Trennleistung für PMS liegt fast genauso hoch wie die höchste beobachtete Trennleistung für die untersuchten chiralen Alkohole. Dies lässt vermuten, dass eine erhöhte Affinität der Sulfoxide zur chiralen Funktionalität des Gerüsts vorliegt. Offensichtlich sind Van-der-Waals-Wechselwirkungen nicht allein für die Trennleistung verantwortlich, denn dann wären die Werte für die Enantiomerenüberschüsse weniger stark unterschiedlich. Es muss vielmehr ein weiterer Mechanismus verantwortlich sein, in dem sowohl die Sterik des Adsorbens als auch die des Adsorbats eine Rolle spielen. Während ein Enantiomer dichter näher an die chiralen Gruppen des MOFs herankommt und mit dieser stärker wechselwirkt (Schlüssel-Schloss-Prinzip), ist das andere Enantiomer aufgrund seiner Topologie weiter entfernt und wechselwirkt daher schwächer mit den chiralen Gruppen. Neben der Sterik sind auch Wechselwirkungen über Wasserstoffbrücken möglich. Die tendenziell bessere Affinität der Sulfoxide zu den chiralen Gruppen von Cr-MIL-101-AH ist vermutlich auf das am Schwefelatom freie Elektronenpaar zurückzuführen, welches eine Dipol-Dipol-Wechselwirkung mit dem Adsorbens eingehen kann, welches über viele partiell-positiv-geladene Kohlenstoffatome verfügt.

Diese Ergebnisse machen Cr-MIL-101-AH zu einem vielversprechenden Kandidaten für weiterführende Enantiomerentrennungsversuche anderer Substanzen.

## 5 Zusammenfassung

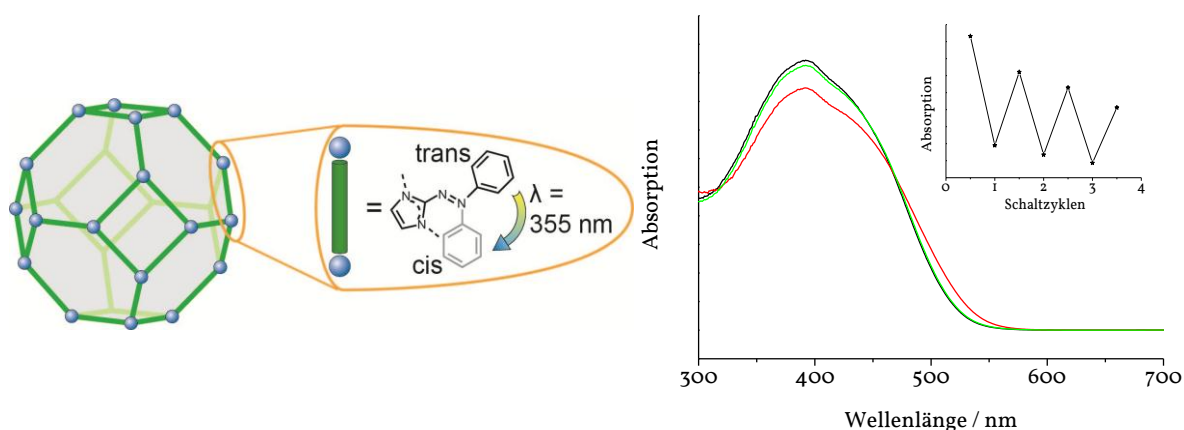
In dieser Arbeit wurden verschiedene Methoden zur Funktionalisierung und Modifizierung anorganisch-organischer Hybridverbindungen erfolgreich angewendet. Der Einsatz komplex-funktionalisierter Linker führte zur Darstellung eines neuen ZIFs, der Einsatz einfach-funktionalisierter Linker führte zur Darstellung neuer Cr-MIL-101-Derivate. Durch post-synthetische Modifizierung der organischen Baueinheiten in Cr-MIL-101 konnte eine neue Syntheseroute etabliert werden, die zu Cr-MIL-101-NH<sub>2</sub> führte. Durch PSM von Cr-MIL-101-NH<sub>2</sub> konnten chirale Gruppen eingebaut werden. Das so erhaltene Cr-MIL-101-AH wurde zur Enantiomerentrennung eingesetzt. Durch post-synthetische Modifizierung der anorganischen-Baueinheiten konnte Aminopropyltriethoxysilan-funktionalisiertes Cr-MIL-101 erhalten werden, das in einem Nanocastingprozess zur Darstellung porösen Kohlenstoffs eingesetzt wurde.

Die Ergebnisse sind im Folgenden zusammengefasst.

### 1. Einsatz komplex-funktionalisierter Linker zur Darstellung eines ZIFs mit photoschaltbaren Gruppen

Zum ersten Mal konnte ein Mischlinker-ZIF mit photoschaltbaren Gruppen synthetisiert werden. Die Hochdurchsatzuntersuchung des Mischlinker-Systems Zn<sup>2+</sup>/Imidazol (HIm)/2-Phenylazoimidazol (HaIm)/DMF bei 85 °C führte zur neuen Verbindung [Zn(Im)(aIm)] (**1**). **1** ist zu ZIF-8 isostrukturell und kristallisiert in einer Sodalith-(SOD) analogen Struktur. Die Verbindung kann nicht nur mittels konventionellem Erhitzen im Ofen hergestellt werden, sondern auch mittels Mikrowellenstrahlung (MW-Strahlung) oder unter Einsatz von Ultraschallstrahlung (US-Strahlung bzw. sonochemisch). Sowohl Mikrowellen- als auch sonochemische Synthese führen zu einer drastischen Verkürzung der Reaktionszeit (konventionell: 96 h, MW: 5 min, US: 10 min). Die Einkristallstrukturanalyse zeigt, dass die Linker-Moleküle aIm<sup>-</sup> und Im<sup>-</sup> (Verhältnis 1:1) nicht geordnet, sondern statistisch verteilt vorliegen. Der Einbau von

$\text{Im}^-$  und  $\text{alm}^-$  als integraler Bestandteil der Gerüststruktur wurde mittels Elementaranalyse,  $^{13}\text{C}$ - und  $^{15}\text{N}$ -MAS-NMR-Spektroskopie sowie IR- und Raman-Spektroskopie bewiesen. Die permanente Porosität von **1** wurde mittels Stickstoffsorptionsmessungen demonstriert und zu  $S_{\text{BET}} = 580 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  bestimmt. Thermogravimetrische Untersuchungen zeigten die für ZIFs typische sehr hohe thermische Stabilität (bis  $340^\circ \text{C}$ ). Die Isomerisierungseigenschaften der photoschaltbaren Phenylazogruppe wurde mittels UV/Vis-Spektroskopie untersucht. Aufgrund der sehr schnellen Isomerisierungsdynamik können nur die Produkte und nicht der Prozess untersucht werden. Die *trans-cis*-Isomerisierung kann mittels UV-Licht ( $\lambda = 355 \text{ nm}$ ) erreicht werden, die *cis-trans*-Isomerisierung mittels sichtbarem Licht ( $\lambda = 525 \text{ nm}$ ). Des Weiteren wurde durch wiederholte Schaltexperimente gezeigt, dass der Prozess nur partiell reversibel ist.



**Abbildung 4.6.1** Schematische Darstellung des Schaltprozesses (links) und der zugehörigen UV-Spektren. Mit UV-Licht der Wellenlänge  $\lambda = 355 \text{ nm}$  können die Phenylazogruppen von **1** (schwarze Kurve, rechte Grafik) die *trans-cis*-Isomerisierung eingehen (rote Kurve, rechte Grafik). Mit sichtbarem Licht der Wellenlänge  $\lambda = 525 \text{ nm}$  kann die Rückreaktion erreicht werden (grüne Kurve, rechte Grafik). Dieser Prozess ist nur partiell reversibel und nimmt von der Intensität mit zunehmender Zahl Schaltzyklen ab.

## 2. Einsatz einfach-funktionalisierter Linker zur Darstellung neuer Cr-MIL-101-Derivate

Durch den Einsatz der einfach-funktionalisierten Linker Bromterephthalsäure, Hydroxyterephthalsäure, Natrium-Sulfoterephthalsäure und Aminoterephthalsäure konnten die beiden neuen Cr-MIL-101-Derivate Cr-MIL-101-Br und Cr-MIL-101-OH sowie das Mischlinker-System Cr-MIL-101-NH<sub>2</sub>/OH hergestellt werden. Die Derivate wurden ausführlich mittels XRPD-, Sorptions- und <sup>1</sup>H-NMR-Messungen sowie mittels IR- und Raman-Spektroskopie charakterisiert. Des Weiteren wurden TG- und CHNS-Analysen durchgeführt.

Folgende (Mischlinker-) Systeme wurden untersucht:

**Tabelle 5.1** Tabellarische Darstellung der untersuchten (Mischlinker-) Systeme zur Darstellung neuer Cr-MIL-101-Derivate. Alle Synthesen wurden (bis auf die Synthese von Cr-MIL-101-NO<sub>2</sub> (CrCl<sub>3</sub>)) mit CrO<sub>3</sub> als Chromquelle durchgeführt. Terephthalsäure ist mit TS abgekürzt und NH<sub>2</sub>-TS bedeutet: Aminoterephthalsäure. Der Einsatz folgender Linker brachte neue Cr-MIL-101-Derivate hervor: Br-TS: Cr-MIL-101-Br; OH-TS+SO<sub>3</sub>Na-TS: Cr-MIL-101-OH; NH<sub>2</sub>-TS+SO<sub>3</sub>Na-TS: Cr-MIL-101-NH<sub>2</sub>/OH. Der Einsatz des Mischlinkersystems Br-TS+SO<sub>3</sub>Na-TS brachte auch Cr-MIL-101-Br hervor, jedoch wurde im Reaktionsprodukt mittels <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie auch unfunktionalisierte Terephthalsäure gefunden. Der Einsatz von NH<sub>2</sub>-TS brachte sowohl mit CrCl<sub>3</sub> als auch mit CrO<sub>3</sub> elementares Chrom hervor. Das System Br-TS/NH<sub>2</sub>-TS wurde nicht untersucht.

	NH <sub>2</sub> -TS	NO <sub>2</sub> -TS	OH-TS	Br-TS	SO <sub>3</sub> Na-TS
NH <sub>2</sub> -TS	element. Cr	nicht kristallin	nicht kristallin	x	Cr-MIL-101-NH <sub>2</sub> /OH
NO <sub>2</sub> -TS	nicht kristallin	Cr-MIL-101-NO <sub>2</sub> (CrCl <sub>3</sub> )	Cr-MIL-101-NO <sub>2</sub>	Cr-MIL-101 + Cr-MIL-88	Cr-MIL-101-SO <sub>3</sub> H
OH-TS	nicht kristallin	Cr-MIL-101-NO <sub>2</sub>	nicht kristallin	nicht kristallin	Cr-MIL-101-OH
Br-TS	x	Cr-MIL-101 + Cr-MIL-88	nicht kristallin	Cr-MIL-101-Br	Cr-MIL-101-Br
SO <sub>3</sub> Na-TS	Cr-MIL-101-NH <sub>2</sub> /OH	Cr-MIL-101-SO <sub>3</sub> H	Cr-MIL-101-OH	Cr-MIL-101-Br	Cr-MIL-101-SO <sub>3</sub> H

**Cr-MIL-101-Br** konnte unter Einsatz von Bromterephthalsäure mit Chrom(VI)oxid als Chromquelle hergestellt werden. Die Synthese lieferte das phasenreine Produkt und mittels XRPD-Messungen konnten keine kristallinen Verunreinigungen nachgewiesen werden. Die permanente Porosität wurde mittels Stickstoffsorptionsmessungen demonstriert und die spezifische Oberfläche zu  $S_{\text{BET}} = 1550 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  berechnet. Das Mikroporenvolumen beträgt  $V_p = 0.63 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ . Des Weiteren wurde die Verbindung ausführlich mittels IR- und Raman-Spektroskopie charakterisiert. Die charakteristische C-Br-Streckschwingung konnte sowohl im IR- ( $1041 \text{ cm}^{-1}$ ) als auch im Raman-Spektrum ( $1041 \text{ cm}^{-1}$ ) nachgewiesen werden. Der Einbau von Bromterephthalsäure wurde mittels  $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie der extrahierten Linker-Moleküle nachgewiesen. Das Spektrum zeigte nur Bromterephthalsäure und sowohl die Lage als auch die  $^3\text{J}$ -Kopplungskonstanten stimmten mit der Referenzsubstanz (Bromterephthalsäure) überein. Mittels thermogravimetrischen Messungen konnte die Summenformel zu  $([\text{Cr}_3(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_2(\mu_3\text{-O})(\text{O}_2\text{CC}_6\text{H}_3\text{BrCO}_2)_3] \cdot 8\text{H}_2\text{O})$  bestimmt werden. Des Weiteren zeigte die Untersuchung eine thermische Stabilität bis  $270^\circ \text{C}$ .

**Cr-MIL-101-OH** konnte unter Einsatz des Mischlinker-System Hydroxyterephthalsäure/Natrium-Sulfoterephthalsäure mit Chrom(VI)oxid als Chromquelle dargestellt werden. Das Produkt konnte phasenrein erhalten werden und XRPD-Messungen zeigten keine kristallinen Verunreinigungen. Die permanente Porosität konnte mittels Stickstoffsorptionsmessungen bewiesen und die spezifische Oberfläche zu  $S_{\text{BET}} = 1298 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  berechnet werden. Das Mikroporenvolumen beträgt  $V_p = 0.58 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ . Infrarot- und Raman-spektroskopische Untersuchungen zeigten die charakteristische O-H-Streckschwingung der im Netzwerk vorhandenen Hydroxygruppen, deren Schwingung aufgrund intramolekularer Wasserstoffbrückenbindungen mit der Carboxylatgruppe zu kleineren Wellenzahlen (IR:  $2980 \text{ cm}^{-1}$ , Raman:  $2950 \text{ cm}^{-1}$ ) verschoben ist. Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum der extrahierten Linkermoleküle wurde neben Hydroxyterephthalsäure unfunktionalisierte Terephthalsäure sowie eine nicht-identifizierte aromatische Substanz nachgewiesen. Es ergibt sich das Verhältnis Hydroxytereph-

thalsäure:Terephthalsäure:unbekannter Substanz 1:0.02:0.07. Mittels thermogravimetrischer Untersuchungen konnte die Summenformel von Cr-MIL-101-OH zu  $[\text{Cr}_3(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_2(\mu_3\text{-O})(\text{O}_2\text{CC}_6\text{H}_3(\text{OH})\text{CO}_2)_3] \cdot 11\text{H}_2\text{O}$  bestimmt werden. Es zeigte sich ab 180 °C die Zersetzung des Netzwerks.

**Cr-MIL-101-NH<sub>2</sub>/OH** konnte unter Einsatz des Mischlinker-Systems Aminoterephthalsäure/Natrium-Sulfoterephthalsäure mit Chrom(VI)oxid als Chromquelle phasenrein erhalten werden. Des Weiteren zeigten XRPD-Messungen keine kristallinen Verunreinigungen. Die permanente Porosität wurde mittels Stickstoffsorptionsmessungen nachgewiesen und die spezifische Oberfläche zu  $S_{\text{BET}} = 1388 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$  bestimmt. Das Mikroporenvolumen beträgt  $V_p = 0.71 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$ . Mittels IR- und Raman-spektroskopischer Untersuchungen konnten unter anderem die charakteristischen C-OH- (IR:  $1079 \text{ cm}^{-1}$ , Raman:  $1082 \text{ cm}^{-1}$ ) und C-NH<sub>2</sub>- (IR:  $1025 \text{ cm}^{-1}$ , Raman:  $1026 \text{ cm}^{-1}$ ) Streckschwingungen gefunden werden. Im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum der extrahierten Linker-Moleküle konnten Aminoterephthalsäure, Hydroxyterephthalsäure und unfunktionalisierte Terephthalsäure im Verhältnis 1:0.4:0.18 gefunden werden.. Mittels thermogravimetrischer Untersuchungen konnte die Summenformel von Cr-MIL-101-NH<sub>2</sub>/OH zu  $[\text{Cr}_3(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_2(\mu_3\text{-O})(\text{O}_2\text{CC}_6\text{H}_3(\text{OH})_{0.29}(\text{NH}_2)_{0.71}\text{CO}_2)_3] \cdot 13\text{H}_2\text{O}$  bestimmt werden. Es zeigten sich drei Stufen: die erste Stufe ist der Entfernung adsorbierter und koordinierter Wassermoleküle zuzuordnen, die zweite (ab 175 °C) der Entfernung der Amino- und Hydroxygruppen, die dritte Stufe (ab 280 °C) der Zersetzung des Gerüsts. In Tabelle 5.2 sind die spezifischen Oberflächen sowie die Mikroporenvolumina von unfunktionalisiertem Cr-MIL-101, Cr-MIL-101-NO<sub>2</sub>, Cr-MIL-101-NH<sub>2</sub>, Cr-MIL-101-SO<sub>3</sub>H, Cr-MIL-101-Br, Cr-MIL-101-OH und Cr-MIL-101-NH<sub>2</sub>/OH dargestellt.



**Tabelle 5.2** Darstellung der spezifischen Oberflächen sowie der Mikroporenvolumina der folgenden Cr-MIL-101-Derivate: Cr-MIL-101 (-H), Cr-MIL-101-NO<sub>2</sub> (-NO<sub>2</sub>), Cr-MIL-101-NH<sub>2</sub> (-NH<sub>2</sub>), Cr-MIL-101-SO<sub>3</sub>H (-SO<sub>3</sub>H), Cr-MIL-101-Br (-Br), Cr-MIL-101-OH (-OH) und Cr-MIL-101-NH<sub>2</sub>/OH (-NH<sub>2</sub>/OH).

	$S_{\text{BET}} [\text{m}^2 \text{g}^{-1}]$	$V_p [\text{cm}^3 \text{g}^{-1}]$
-H	2600	1.45
-NO <sub>2</sub>	1425	0.75
-NH <sub>2</sub>	1941	0.92
-SO <sub>3</sub> H	1828	0.84
-Br	1550	0.63
-OH	1298	0.58
-NH <sub>2</sub> /OH	1388	0.71

**Methan-, Wasser- und Kohlenstoffdioxidsorptionsmessungen** wurden von allen neuen Derivaten sowie von unfunktionalisiertem Cr-MIL-101, Cr-MIL-101-NO<sub>2</sub>, Cr-MIL-101-NH<sub>2</sub> und Cr-MIL-101-SO<sub>3</sub>H durchgeführt. Die Ergebnisse der Messungen sind in Tabelle 5.3 dargestellt:

**Tabelle 5.3** Darstellung der adsorbierten Menge Gas (Methan, Kohlenstoffdioxid, Wasser) für verschiedene Cr-MIL-101-Derivate. Dabei weisen die Bezeichnungen -H, -NO<sub>2</sub>, -NH<sub>2</sub>, -SO<sub>3</sub>H, -OH, -NH<sub>2</sub>/OH, -Br auf den aromatischen Substituenten des Cr-MIL-101-Derivats hin.

Cr-MIL-101-Derivat	V <sub>Ads.</sub> [mg <sub>ads. Gas</sub> / g <sub>MIL</sub> ]	V <sub>Ads.</sub> [g <sub>ads. Gas</sub> / mol <sub>MIL</sub> ]
<b>CH<sub>4</sub>-Messungen bei 30 °C</b>		
-H	6.01	4.33
-NO <sub>2</sub>	6.25	5.36
-NH <sub>2</sub>	3.85	2.96
-SO <sub>3</sub> H	8.22	7.89
-OH	5.41	4.15
-NH <sub>2</sub> /OH	4.86	3.73
-Br	2.74	2.44
<b>CO<sub>2</sub>-Messungen bei 30 °C</b>		
-H	63.7	45.86
-NO <sub>2</sub>	50.4	43.24
-NH <sub>2</sub>	86.2	66.21
-SO <sub>3</sub> H	96.4	92.54
-OH	96.8	74.34
-NH <sub>2</sub> /OH	60.2	46.17
-Br	58.3	51.89
<b>H<sub>2</sub>O-Messungen bei 30 °C</b>		
-H	1599	1151.0
-NO <sub>2</sub>	1032	885.4
-NH <sub>2</sub>	1131	868.6
-SO <sub>3</sub> H	709	680.6
-OH	775	595.2
-NH <sub>2</sub> /OH	770	591.3
-Br	822	786.7

Methan-Sorptionsmessungen zeigen, dass die untersuchten Cr-MIL-101-Derivate keine große Adsorptionskapazität gegenüber Methan aufweisen. Da Methan weder ein Dipol- noch Quadrupolmoment besitzt, erfolgen die Wechselwirkungen mit dem Gerüst ausschließlich über Van-der-Waals-Wechselwirkungen. Des Weiteren ist

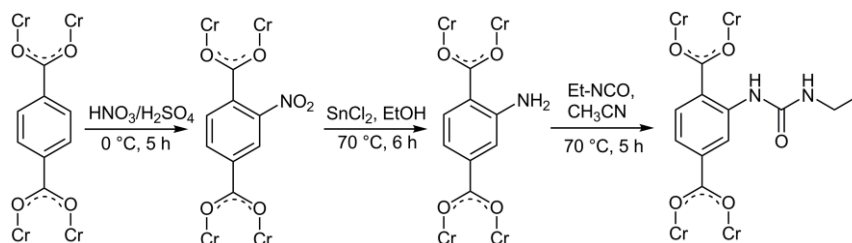
kein sichtbarer Trend abhängig von den Eigenschaften (Polarität, Sterik) der funktionellen Gruppe sichtbar. So nimmt Cr-MIL-101-SO<sub>3</sub>H mit 7.89 g<sub>Methan</sub>/mol<sub>MIL</sub> am meisten Methan auf, wohingegen Cr-MIL-Br mit 2.44 g<sub>Methan</sub>/mol<sub>MIL</sub> die geringste Sorptionskapazität besitzt.

Kohlenstoffdioxid-Sorptionsmessungen zeigten, dass die Cr-MIL-101-Derivate eine im Vergleich zu Methan wesentlich höhere Affinität zu CO<sub>2</sub> besitzen. So nehmen die Derivate mit den polaren Gruppen (-NH<sub>2</sub>, -OH, -SO<sub>3</sub>H) am meisten CO<sub>2</sub> auf. Dabei besitzt Cr-MIL-101-SO<sub>3</sub>H mit 92.54 g<sub>CO<sub>2</sub></sub>/mol<sub>MIL</sub> die größte und Cr-MIL-101-NO<sub>2</sub> mit 43.24 g<sub>CO<sub>2</sub></sub>/mol<sub>MIL</sub> die kleinste Sorptionskapazität. Zusätzlich zeigt sich, dass diese Cr-MIL-101-Derivate eine größere Affinität gegenüber CO<sub>2</sub> besitzen, als die anderen Derivate.

Wasser-Sorptionsmessungen zeigen, dass die Cr-MIL-101-Derivate, im Vergleich zu Methan- und Kohlenstoffdioxidmessungen, die größte Affinität gegenüber Wasser besitzen. Wasser besitzt zwar kein Quadrupolmoment, bildet jedoch aufgrund seines hohen Dipolmoments bevorzugt Wasserstoffbrückenbindungen aus. Die Abhängigkeit der Adsorptionskapazität von der funktionellen Gruppen ist bei kleinen Drücken erkennbar: Die polar-funktionalisierten Cr-MIL-101-NH<sub>2</sub>, Cr-MIL-101-SO<sub>3</sub>H, Cr-MIL-101-OH und Cr-MIL-101-NH<sub>2</sub>/OH besitzen gegenüber Wasser eine größere Affinität als die unpolar-funktionalisierten Derivate. Die größte Sorptionskapazität besitzt jedoch unfunktionalisierter Cr-MIL-101 mit 923 g<sub>H<sub>2</sub>O</sub>/mol<sub>MIL</sub>, die geringste Sorptionskapazität trotz größerer Affinität (bei kleinen Partialdrücken) Cr-MIL-101-NH<sub>2</sub>/OH mit 475 g<sub>H<sub>2</sub>O</sub>/mol<sub>MIL</sub>.

### 3. Post-synthetische Modifizierung der organischen Baueinheiten von Cr-MIL-101

Cr-MIL-101 wurde aufgrund seiner herausragenden Eigenschaften (chemische und thermische Stabilität) gewählt, um eine elektrophile Aromatensubstitution der organischen Baueinheiten mittels Nitriersäure durchzuführen. Dies ist das erste literaturbekannte Beispiel zur kovalenten post-synthetischen Modifizierung der aromatischen Ringe von MOFs. Der Nitrierungsgrad des Gerüsts kann abhängig von der Reaktionszeit eingestellt oder quantitativ durchgeführt werden. Des Weiteren kann Cr-MIL-101-NO<sub>2</sub> auch direkt hydrothermal hergestellt werden. Stickstoffsorptionsmessungen zeigen eine permanente Porosität beider Cr-MIL-101-NO<sub>2</sub>-Verbindungen mit einer spezifischen Oberfläche von  $S_{\text{BET}} = 1425 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ , welche deutlich unter der des eingesetzten, unfunktionalisierten Cr-MIL-101 ( $S_{\text{BET}} = 2600 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ) liegt. Die Reduktion der Nitrogruppen zu Cr-MIL-101-NH<sub>2</sub> wurde mittels Zinn(II)chlorid und Salzsäure in Ethanol durchgeführt. Nach Aktivierung der Verbindung mit Salzsäure und Ethanol wurde eine spezifische Oberfläche von  $S_{\text{BET}} = 2300 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  erhalten. Die Reaktivität der Aminogruppe wurde durch Umsetzung mit Ethylisocyanat zum Ethylharnstoffderivat ( $S_{\text{BET}} = 1327 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ) bewiesen. Die Reaktion lieferte quantitative Ausbeuten. Der Erhalt der Kristallinität wurde nach jedem Reaktionsschritt mittels XRPD-Messungen untersucht. Des Weiteren wurde jede Zwischenstufe mit IR- und Raman-Spektroskopie untersucht. Die erfolgreiche Funktionalisierung wurde durch <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopische Messungen der aus dem MOF extrahierten Linkermoleküle bestätigt. In Abbildung 4.6.2 ist eine schematische Darstellung der Funktionalisierung von Cr-MIL-101 zu finden.



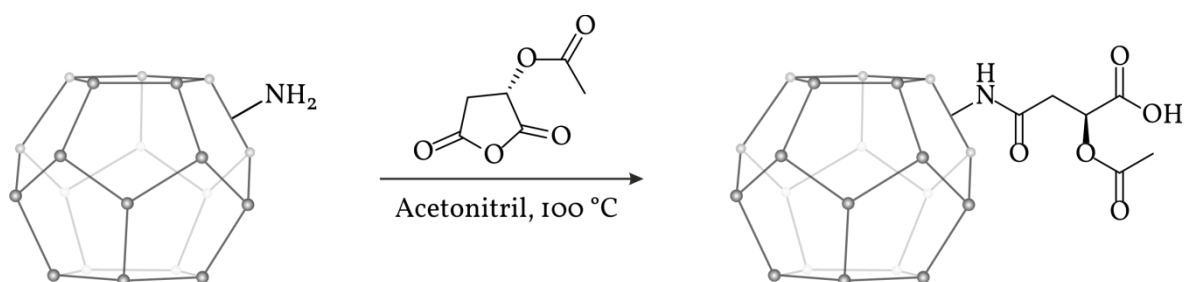
**Abbildung 4.6.2** Schematische Darstellung der Nitrierung von Cr-MIL-101 zu Cr-MIL-101-NO<sub>2</sub>, die Reduktion zu Cr-MIL-101-NH<sub>2</sub> und die weitere Derivatisierung zum Ethylharnstoffderivat.

#### 4. Cr-MIL-101 als Exotemplat zur Darstellung von porösem Kohlenstoff

Cr-MIL-101 wurde aufgrund seiner thermischen und chemischen Stabilität sowie aufgrund seiner post-synthetischen Modifizierbarkeit der anorganischen Baueinheiten als Exotemplat gewählt. Zunächst wurde die anorganische Baueinheit durch Ligandensubstitution mit 3-Aminopropyltriethoxysilan (APTES) funktionalisiert. Anschließend wurde Resorcin in das Netzwerk eingebracht und mit Paraformaldehyd polymerisiert. Nach einer Pyrolyse des Polymer-MOF-Komposits bei 650 °C zeigten XRPD-Messungen den Erhalt der geordneten Struktur, die jetzt von Kohlenstoff gebildet wird. Der Erhalt der Struktur ist auf  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkungen des Polymers mit den Linker-Molekülen des Cr-MIL-101 und der daraus resultierenden Stabilisierung des Netzwerks zurückzuführen. TEM-Aufnahmen der pyrolysierten Verbindung bestätigten den Morphologieerhalt der Cr-MIL-101-Partikel. Der erhaltene Kohlenstoff ist porös mit einer spezifischen Oberfläche von  $S_{\text{BET}} = 363 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  und einem Porenvolumen von  $V_p = 0.24 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ . Zudem zeigen REM-Aufnahmen über das gesamte Netzwerk feinverteilte Chrom-Spezies. Ein Vergleichsexperiment mit unfunktionalisiertem Cr-MIL-101 zeigte, dass die Pulverdiffraktogramme der pyrolysierten Verbindung nur sehr breite Reflexe aufwiesen. Aus diesem Grund eignet sich die APTES-Route deutlich besser zur Darstellung porösen Kohlenstoffs unter Erhalt der Morphologie.

#### 5. Einführung chiraler Gruppen durch PSM in Cr-MIL-101-NH<sub>2</sub>

Erstmals wurden in Cr-MIL-101-NH<sub>2</sub> chirale Gruppen durch post-synthetische Modifizierung der organischen Baueinheiten eingeführt. Cr-MIL-101-NH<sub>2</sub> wurde aufgrund seiner thermischen und chemischen Stabilität sowie aufgrund seiner permanenten Porosität und seiner Käfiggrößen als System gewählt. Dabei wurde Cr-MIL-101-NH<sub>2</sub> mit (*S*)-2-Acetoxybernsteinsäureanhydrid in Acetonitril mittels Mikrowellenstrahlung zum Amid Cr-MIL-101-AH (Abbildung 4.6.3) umgesetzt.



**Abbildung 4.6.3** Schematische Darstellung der Funktionalisierung von Cr-MIL-101-NH<sub>2</sub> mit (S)-2-Acetoxybernsteinsäureanhydrid zur Einführung chiraler Gruppen.

XRPD-Messungen bestätigen den Erhalt der Kristallinität der Gerüstverbindung. Mittels Stickstoffsorptionsmessungen konnte die permanente Porosität der Verbindung gezeigt werden. Dabei nimmt die spezifische Oberfläche nach der Reaktion von  $S_{\text{BET}} = 1871 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  auf  $S_{\text{BET}} = 1199 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  ab. IR-spektroskopische Messungen zeigen das Auftreten einer Amid-C=O-Streckschwingung bei  $1728 \text{ cm}^{-1}$ . Das Raman-Spektrum zeigt das Auftreten aliphatischer C-H-Streckschwingungen bei  $2939 \text{ cm}^{-1}$ . Einen eindeutigen Nachweis zur erfolgreichen Funktionalisierung liefern die  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektroskopie. Mittels dieser Messungen konnte eindeutig nachgewiesen werden, dass die Funktionalisierung erfolgreich und quantitativ verlaufen ist.

Chiral-funktionalisierter Cr-MIL-101-AH wurde zur Enantiomerentrennung racemischer Sulfoxide (Phenylmethyloxid, *tert*-Butylmethyloxid, *p*-Methylphenylmethyloxid) und Alkohole (1-Phenylethanol, 1-Phenylpropanol, 2-Butanol) aus Lösung eingesetzt. Dazu wurde Cr-MIL-101-AH mit einem Enantiomere ngemisch in Dichlormethan versetzt und nach Einstellung des Adsorptionsgleichgewichts abzentrifugiert. Der Feststoff extrahiert und sowohl die abzentrifugierte Reaktionslösung als auch die Extrakte unter Zusatz des chiralen Lanthanoidshiftreagenz (LSR) Europium(III)tris[3-(heptafluorpropylhydroxymethylen)-*D*-campherat] untersucht. Dabei konnten sowohl für die Trennungsversuche der Sulfoxide als auch für die der Alkohole Enantiomerenüberschüsse (ee) beobachtet werden. Das jeweilige Enantiomer wurde mittels Polarimetrie ermittelt. Es ergeben sich für die extrahierten Lösungen der Sulfoxide folgende Enantiomerenüberschüsse: Phenylmethyloxid: ee= 5.7 % (*S*); *tert*-Butylmethyloxid: ee=31 % (*R*); *p*-Methylphenylmethyloxid:

ee= 21% (*R*). Für die Alkohole ergeben sich für die extrahierten Lösungen folgende Enantiomerenüberschüsse: 1-Phenylethanol: ee= 6% (*S*); 1-Phenylpropanol: ee= 3.5% (*R*). Für 2-Butanol konnte kein Enantiomerenüberschuss beobachtet werden.

## 6 Conclusion

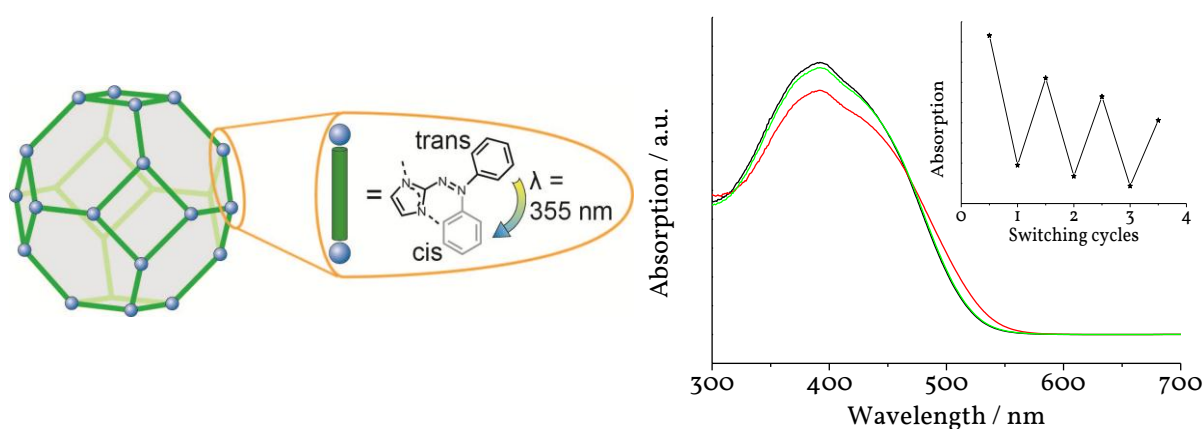
In this work different methods for the functionalization and modification of inorganic-organic hybrid compounds were successfully employed. The use of a complex functionalized linker allowed the preparation of a new ZIF, the use of a simple functionalized linker led to the synthesis of new Cr-MIL-101 derivatives. Employing post-synthetic modification (PSM) of the organic building units of Cr-MIL-101 a new synthesis route has been established that led to Cr-MIL-101-NH<sub>2</sub>. Chiral groups were incorporated into Cr-MIL-101-NH<sub>2</sub> by PSM with (*S*)-2-acetoxysuccinic anhydride (abbreviated Cr-MIL-101-AH). The compound was used for the separation of enantiomers. The PSM of the inorganic building units led to aminopropyltriethoxysilane functionalized Cr-MIL-101 which was used in a nanocasting process to obtain porous carbon. The results are summarized in the following.

### 1. Complex functionalized linkers for the synthesis of a ZIF containing photoswitchable groups

For the first time, a mixed linker ZIF containing photoswitchable groups was synthesized. The high-throughput investigation of the mixed linker system Zn<sup>2+</sup>/imidazole (Him)/2-phenylazoimidazole (HaIm)/DMF at 85 °C led to the new compound [Zn(Im)(aIm)](1). 1 is isorecticular to ZIF-8 and crystallizes in a sodalite (SOD)-type structure. The preparation was also studied with microwave (MW)-assisted heating and ultrasound (US)-assisted synthesis. The MW as well as the US syntheses led to a drastically reduced reaction time (conventional electric heating: 96 h, MW: 5 min, US: 10 min). The crystal structure was determined from single-crystal X-ray diffraction data. Although Im<sup>-</sup> and aIm<sup>-</sup> ions are present in a 1:1 molar ration, no ordering of the 2-phenylazo group was observed. The incorporation of 2-phenylazoimidazole as an integral part of the framework structure was confirmed by elemental analysis, <sup>13</sup>C and <sup>15</sup>N MAS NMR, IR and Raman spectroscopy. The permanent porosity of the compound



was demonstrated by  $N_2$  sorption experiments and a specific surface area of  $S_{BET} = 580 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  was observed. Thermogravimetric analyses showed a high thermal stability (up to  $340^\circ \text{C}$ ). The photoswitching properties were investigated by UV/Vis spectroscopy. Because of the very fast switching the process itself could not be investigated, instead only the isomerization products were characterized. The *trans-cis* isomerization can be achieved with UV light ( $\lambda = 355 \text{ nm}$ ), the *cis-trans* isomerization with visible light ( $\lambda = 525 \text{ nm}$ ). Although changes in the UV/Vis-spectra are detected, the switching process is only partially reversible.



**Figure 4.6.1** Schematic representation of the switching process (left) and the corresponding UV spectra. Applying UV irradiation ( $\lambda = 355 \text{ nm}$ ) to the phenylazo groups can undergo an isomerization from the *trans* (black line, right graphic) to the *cis* (red line, right graphic) state. The back switching from the *cis* to the *trans* (green line, right graphic) state can be achieved employing visible light ( $\lambda = 525 \text{ nm}$ ). By increasing the number of the switching processes, the switching intensity decreases.

## 2. Simple functionalized linker for the synthesis of new Cr-MIL-101 compounds

The use of the simple functionalized linker bromoterephthalic acid, hydroxyterephthalic acid, sodium-sulfoterephthalic acid and aminoterephthalic acid gave the new Cr-MIL-101 derivatives Cr-MIL-101-Br and Cr-MIL-101-OH as well as to the new mixed linker compound Cr-MIL-101-NH<sub>2</sub>/OH. The detailed characterization of the compounds was achieved by X-ray powder diffraction measurements, sorption measurements, TG and elemental analyses, IR, Raman and  $^1\text{H}$ -NMR spectroscopy. The following mixed linker systems were investigated:

**Table 6.1** Tabular representation of the investigated (mixed linker) systems for the synthesis of new Cr-MIL-101 derivatives. All systems were carried out using  $\text{CrO}_3$  as chromium source except Cr-MIL-101- $\text{NO}_2$  ( $\text{CrCl}_3$ ). TA: terephthalic acid,  $\text{NH}_2$ -TA: aminoterephthalic acid,  $\text{NO}_2$ -TA: nitroterephthalic acid, OH-TA: hydroxyterephthalic acid, Br-TA: bromoterephthalic acid,  $\text{SO}_3\text{Na}$ -TA: sodium sulfoterephthalic acid. The use of the following linker led to new Cr-MIL-101 derivatives: Br-TA: Cr-MIL-101-Br; OH-TA+ $\text{SO}_3\text{Na}$ -TA: Cr-MIL-101-OH;  $\text{NH}_2$ -TA+ $\text{SO}_3\text{Na}$ -TA: Cr-MIL-101- $\text{NH}_2$ /OH. The use of the mixed linker system Br-TA+ $\text{SO}_3\text{Na}$ -TA also produced Cr-MIL-101-Br but with impurities of unfunctionalized terephthalic acid (determined by  $^1\text{H}$ -NMR spectroscopy). The use of  $\text{NH}_2$ -TA produced elemental chromium, with  $\text{CrCl}_3$  and  $\text{CrO}_3$ . The mixed linker system Br-TA+ $\text{NH}_2$ -TA was not investigated.

	$\text{NH}_2$ -TA	$\text{NO}_2$ -TA	OH-TA	Br-TA	$\text{SO}_3\text{Na}$ -TA
$\text{NH}_2$ -TA	elemental Cr	no crystalline product	no crystalline product	x	Cr-MIL-101- $\text{NH}_2$ /OH
$\text{NO}_2$ -TA	no crystalline product	Cr-MIL-101- $\text{NO}_2$ ( $\text{CrCl}_3$ )	Cr-MIL-101- $\text{NO}_2$	Cr-MIL-101 + Cr-MIL-88	Cr-MIL-101- $\text{SO}_3\text{H}$
OH-TA	no crystalline product	Cr-MIL-101- $\text{NO}_2$	no crystalline product	no crystalline product	Cr-MIL-101-OH
Br-TA	x	Cr-MIL-101 + Cr-MIL-88	no crystalline product	Cr-MIL-101-Br	Cr-MIL-101-Br
$\text{SO}_3\text{Na}$ -TA	Cr-MIL-101- $\text{NH}_2$ /OH	Cr-MIL-101- $\text{SO}_3\text{H}$	Cr-MIL-101-OH	Cr-MIL-101-Br	Cr-MIL-101- $\text{SO}_3\text{H}$

Cr-MIL-101-Br was obtained using bromoterephthalic acid with chromium(VI)oxide as the chromium source. The synthesis yielded a pure phase product with no crystalline impurities. Permanent porosity was shown by nitrogen sorption measurements and the specific surface area was determined as  $S_{\text{BET}} = 1550 \text{ m}^2 \text{g}^{-1}$  with a micropore volume of  $V_p = 0.63 \text{ cm}^3 \text{g}^{-1}$ . Characterization of the compound was carried out using IR and Raman spectroscopies. The characteristic C-Br stretching vibration can be found in the IR ( $1041 \text{ cm}^{-1}$ ) and Raman ( $1041 \text{ cm}^{-1}$ ) spectrum. The incorporation of bromoterephthalic acid was demonstrated using  $^1\text{H}$ -NMR spectroscopy of the extracted linker molecules. The spectrum only shows bromoterephthalic acid and the relative positions as well as the coupling constants are in agreement with the reference (bromoterephthalic acid). Thermogravimetric measurements revealed the formula

$[\text{Cr}_3(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_2(\mu_3\text{-O})(\text{O}_2\text{CC}_6\text{H}_3\text{BrCO}_2)_3]\cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ) and showed a thermal stability up to 270 °C.

**Cr-MIL-101-OH** was synthesized using the mixed linker system hydroxyterephthalic acid/sodium-sulfoterephthalic acid with chromium(VI)oxide as the chromium source. The synthesis yielded a pure phase product with no crystalline. Permanent porosity was demonstrated by nitrogen sorption measurements and the specific surface area was determined as  $S_{\text{BET}} = 1298 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$  with a micropore volume of  $V_p = 0.58 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$ . Characterization of the compound was carried out using IR and Raman spectroscopies. The characteristic O-H stretching vibration of the hydroxyl groups were found shifted to lower wavenumbers due to intramolecular interactions of the hydroxyl group with the carboxylate group (IR:  $2980 \text{ cm}^{-1}$ , Raman:  $2950 \text{ cm}^{-1}$ ).  $^1\text{H}$ -NMR measurements revealed that besides hydroxyterephthalic acid (positions and coupling constants are in agreement with the reference substance hydroxyterephthalic acid) also unfunctionalized terephthalic acid as well as an unknown compound can be found with a ratio hydroxyterephthalic acid : terephthalic acid : unknown compound 1 : 0.02 : 0.07. Thermogravimetric measurements proved the formula  $[\text{Cr}_3(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_2(\mu_3\text{-O})(\text{O}_2\text{CC}_6\text{H}_3(\text{OH})\text{CO}_2)_3]\cdot 11\text{H}_2\text{O}$  and a thermal stability up to 180 °C where a partial decomposition of the linker molecules take place.

**Cr-MIL-101-NH<sub>2</sub>/OH** was obtained using the mixed linker system aminoterephthalic acid/sodium-sulfoterephthalic acid with chromium(VI)oxide as the chromium source. The synthesis yielded a pure phase product with no crystalline impurities. Permanent porosity was proven by nitrogen sorption measurements and the specific surface area was determined as  $S_{\text{BET}} = 1388 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$  with a micropore volume of  $V_p = 0.71 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$ . Characterization of the compound was carried out using IR and Raman spectroscopies. The characteristic C-OH stretching vibration (IR:  $1079 \text{ cm}^{-1}$ , Raman:  $1082 \text{ cm}^{-1}$ ) as well as the C-NH<sub>2</sub> stretching vibration (IR:  $1025 \text{ cm}^{-1}$ , Raman:  $1026 \text{ cm}^{-1}$ ) can be found.  $^1\text{H}$ -NMR measurements revealed that besides aminoterephthalic acid and hydroxyterephthalic acid unfunctionalized terephthalic acid is also present. The molar ratio of ami-

noterephthalic acid : hydroxyterephthalic acid : unfuntionalized terephthalic acid is 1 : 0.4 : 0.18. The positions of the signals as well as their coupling constants are in agreement with the reference substances (aminoterephthalic acid and hydroxyterephthalic acid). Thermogravimetric measurements revealed the formula  $[\text{Cr}_3(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_2(\mu_3\text{-O})(\text{O}_2\text{CC}_6\text{H}_3(\text{OH})_{0.29}(\text{NH}_2)_{0.71}\text{CO}_2)_3] \cdot 13\text{H}_2\text{O}$  and a thermal stability up to 175 °C. At this temperature a partial decomposition of the linker molecules takes place.

The specific surface areas as well as the micropore volumes for unfunctionalized Cr-MIL-101, Cr-MIL-101-NO<sub>2</sub>, Cr-MIL-101-NH<sub>2</sub>, Cr-MIL-101-SO<sub>3</sub>H, Cr-MIL-101-Br, Cr-MIL-101-OH and Cr-MIL-101-NH<sub>2</sub>/OH are summarized in Table 6.2.

**Table 6.2** Representation of the specific surface areas as well as the micropore volumes for the following Cr-MIL-101 compounds: Cr-MIL-101 (-H), Cr-MIL-101-NO<sub>2</sub> (-NO<sub>2</sub>), Cr-MIL-101-NH<sub>2</sub> (-NH<sub>2</sub>), Cr-MIL-101-SO<sub>3</sub>H (-SO<sub>3</sub>H), Cr-MIL-101-Br (-Br), Cr-MIL-101-OH (-OH) and Cr-MIL-101-NH<sub>2</sub>/OH (-NH<sub>2</sub>/OH).

	$S_{\text{BET}} [\text{m}^2\text{g}^{-1}]$	$V_p [\text{cm}^3\text{g}^{-1}]$
-H	2600	1.45
-NO <sub>2</sub>	1425	0.75
-NH <sub>2</sub>	1941	0.92
-SO <sub>3</sub> H	1828	0.84
-Br	1550	0.63
-OH	1298	0.58
-NH <sub>2</sub> /OH	1388	0.71

**Methane, water and carbon dioxide sorption measurements** were collected on unfunctionalized Cr-MIL-101, Cr-MIL-101-NO<sub>2</sub>, Cr-MIL-101-NH<sub>2</sub> and Cr-MIL-101-SO<sub>3</sub>H. The results are summarized in Table 6.3:

**Table 6.3** Representation of the amount of adsorbed gas (methane, carbon dioxide, water) for the Cr-MIL-101 derivatives. The abbreviations -H, -NO<sub>2</sub>, -NH<sub>2</sub>, -SO<sub>3</sub>H, -OH, -NH<sub>2</sub>/OH, -Br are referring to the substituent of the Cr-MIL-101 compound.

Cr-MIL-101-derivative	V <sub>Ads.</sub> [ <b>mg</b> <sub>ads. gas</sub> / g <sub>MIL</sub> ]	V <sub>Ads.</sub> [ <b>g</b> <sub>ads. gas</sub> / mol <sub>MIL</sub> ]
<b>CH<sub>4</sub>-measurements at 30 °C</b>		
-H	6.01	4.33
-NO <sub>2</sub>	6.25	5.36
-NH <sub>2</sub>	3.85	2.96
-SO <sub>3</sub> H	8.22	7.89
-OH	5.41	4.15
-NH <sub>2</sub> /OH	4.86	3.73
-Br	2.74	2.44
<b>CO<sub>2</sub>-measurements at 30 °C</b>		
-H	63.7	45.86
-NO <sub>2</sub>	50.4	43.24
-NH <sub>2</sub>	86.2	66.21
-SO <sub>3</sub> H	96.4	92.54
-OH	96.8	74.34
-NH <sub>2</sub> /OH	60.2	46.17
-Br	58.3	51.89
<b>H<sub>2</sub>O-measurements at 30 °C</b>		
-H	1599	1151.0
-NO <sub>2</sub>	1032	885.4
-NH <sub>2</sub>	1131	868.6
-SO <sub>3</sub> H	709	680.6
-OH	775	595.2
-NH <sub>2</sub> /OH	770	591.3
-Br	822	786.7

Methane sorption measurements show that the investigated Cr-MIL-101 derivatives exhibit a low adsorption capacity for methane. Because methane does not possess a dipole or quadrupole moment the interactions can be attributed solely to Van-der-Waals interactions. Furthermore no functional group dependent uptake (e.g. due to polarity, steric effects) can be observed. Cr-MIL-101-SO<sub>3</sub>H adsorbs the largest amount of methane (7.89 g<sub>methane</sub>/mol<sub>MIL</sub>) whereas Cr-MIL-101-Br adsorbs the smallest amount of methane (2.44 g<sub>methane</sub>/mol<sub>MIL</sub>).

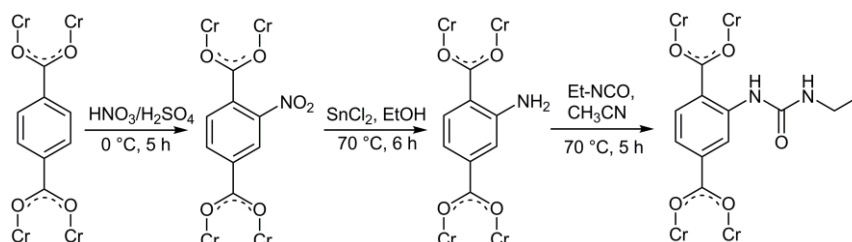
Carbon dioxide sorption measurements showed that the Cr-MIL-101 derivatives exhibit a higher affinity to CO<sub>2</sub> compared to the methane affinity. The derivatives with polar groups (-NH<sub>2</sub>, -OH, -SO<sub>3</sub>H) adsorb the highest amount of CO<sub>2</sub> (the largest amount: Cr-MIL-101-SO<sub>3</sub>H with 92.54 g<sub>CO<sub>2</sub></sub>/mol<sub>MIL</sub>) whereas Cr-MIL-101-NO<sub>2</sub> adsorbs the smallest amount of CO<sub>2</sub> (43.24 g<sub>CO<sub>2</sub></sub>/mol<sub>MIL</sub>). Furthermore the polar Cr-MIL-101 derivatives show a higher affinity to CO<sub>2</sub> compared to the non-polar derivatives.

Water sorptions measurements revealed that the water affinity is much higher than the methane or carbon dioxide affinity. Although water does not exhibit a quadrupole moment it is capable of forming H-bonds. The dependence of the adsorption capacity on the functional groups can be observed at low pressures: the polar functionalized Cr-MIL-101-SO<sub>3</sub>H, Cr-MIL-101-NH<sub>2</sub>, Cr-MIL-101-OH and Cr-MIL-101-NH<sub>2</sub>/OH exhibit a larger affinity for water than the non-polar derivatives. Unfunctionalized Cr-MIL-101 exhibits the largest adsorption capacity with 923 g<sub>H<sub>2</sub>O</sub>/mol<sub>MIL</sub> whereas Cr-MIL-101-NH<sub>2</sub>/OH exhibits the lowest adsorption capacity with 475 g<sub>H<sub>2</sub>O</sub>/mol<sub>MIL</sub>. The steps in the sorption isotherms are characteristic for the type of functional group.

### **3. Post-synthetic modification of the organic building units of Cr-MIL-101**

Cr-MIL-101 was selected to be post-synthetically modified because of its outstanding thermal and chemical stability. This modification is the first literature known example of an electrophilic substitution of the aromatic linker molecules of MOFs for the introduction of a nitro group. The degree of nitration can be adjusted depending on the ni-

tration time. Furthermore, Cr-MIL-101-NO<sub>2</sub> can be synthesized directly using nitroterephthalic acid. Nitrogen sorption measurements show a permanent porosity of both nitrated compounds with a specific surface area of  $S_{\text{BET}} = 1425 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  which is much lower than the specific surface area of the unfunctionalized compound Cr-MIL-101 ( $S_{\text{BET}} = 2600 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ). The reduction of the nitro groups to yield Cr-MIL-101-NH<sub>2</sub> was achieved in ethanol using Sn(II)chloride. After activation with hydrochloric acid and ethanol a specific surface area of  $S_{\text{BET}} = 2300 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  was obtained. The reactivity of the amino group was proven by the reaction with ethyl isocyanate to quantitatively yield the ethyl urea derivative ( $S_{\text{BET}} = 1327 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ). The persistence of the crystallinity was demonstrated using XRPD measurements after each reaction step. Furthermore every compound was characterized in detail using IR and Raman spectroscopy. The successful functionalization was shown by <sup>1</sup>H-NMR spectroscopy of the extracted linker molecules. A schematic representation of the functionalization of Cr-MIL-101 is shown in Figure 4.6.2.



**Figure 4.6.2** Schematic representation of the nitration of Cr-MIL-101 to yield Cr-MIL-101-NO<sub>2</sub>, the subsequent reduction to Cr-MIL-101-NH<sub>2</sub> and the reaction with ethyl isocyanate to obtain the ethyl urea derivative.

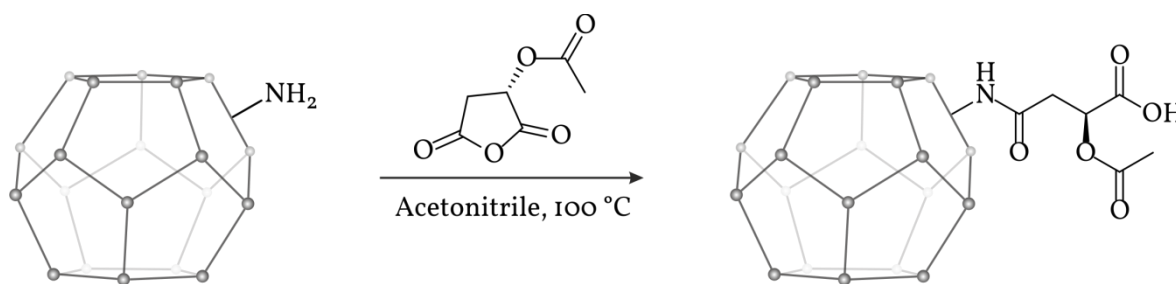
#### 4. Cr-MIL-101 as exotemplate for the synthesis of porous carbon

Cr-MIL-101 was chosen as exotemplate because of its outstanding chemical and thermal stability as well as its suitability for post-synthetic modification reactions of the inorganic building units. The inorganic building unit was post-synthetically modified by ligand substitution using aminopropyltriethoxysilane (APTES). Afterwards resorcinol was infiltrated into the network and polymerized with paraformaldehyde. After pyrolysis of the polymer-MOF-composite at 650 °C the XRPD measurements showed

the persistence of the ordered structure that is now built from carbon. The persistence of the structure is due to  $\pi$ - $\pi$ -interactions of the polymer with the linker molecules of Cr-MIL-101 that reinforce the network. TEM measurements of the pyrolyzed compound show the persistence of the morphology of the Cr-MIL-101 particles. The obtained carbon is porous with a specific surface area of  $S_{\text{BET}} = 363 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  and a pore volume of  $V_p = 0.24 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ . Furthermore SEM measurements show well dispersed chromium species within the network. The same nanocasting experiment with unfunctionalized Cr-MIL-101 showed XRPD patterns exhibiting only very broad reflections. Therefore the APTES method is more suitable for the synthesis of porous carbon.

### 5. Introduction of chiral groups in Cr-MIL-101-NH<sub>2</sub> using PSM

For the first time chiral groups have been incorporated into the Cr-MIL-101-NH<sub>2</sub> network employing post-synthetic chemical modification of the organic building units. Cr-MIL-101-NH<sub>2</sub> was chosen because of its thermal and chemical stability as well as its permanent porosity and its large accessible cages. Cr-MIL-101-NH<sub>2</sub> was reacted with (*S*)-2-acetoxy succinic anhydride in acetonitrile employing microwave irradiation to obtain the amide derivative Cr-MIL-101-AH (Figure 4.6.3).



**Figure 4.6.3** Schematic representation of the functionalization of Cr-MIL-101-NH<sub>2</sub> with (*S*)-2-acetoxy succinic anhydride for the introduction of chiral groups.

XRPD measurements demonstrated the persistence of the crystallinity of the compound. Nitrogen sorptions measurements revealed that the specific surface area decreases after the reaction from  $S_{\text{BET}} = 1871 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  to  $S_{\text{BET}} = 1199 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ . IR and Raman spectra show the appearance of an amide C=O stretching vibration at  $1728 \text{ cm}^{-1}$ . Furthermore the Raman spectrum shows the aliphatic C-H stretching vibrations at  $2939 \text{ cm}^{-1}$ .



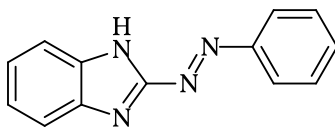
The successful and quantitative reaction was demonstrated using  $^1\text{H}$  and  $^{13}\text{C}$  NMR spectroscopy.

Chiral functionalized Cr-MIL-101-AH was used for the separation of enantiomers of racemic sulfoxides (phenyl methylsulfoxide, *tert*-butyl methylsulfoxide, *p*-methyl phenylmethylsulfoxide) and alcohols (1-phenylethanol, 1-phenylpropanol, 2-butanol) in solution. Cr-MIL-101-AH was added to a racemic mixture in dichloromethane. After equilibration the solid was centrifuged and the liquid collected. After centrifugation the solid was extracted and the combined extracts and the liquid from the first centrifugation were characterized using  $^1\text{H}$  NMR spectroscopy by the addition of the lanthanide shifting reagent europium(III)tris[3-(heptafluoropropylhydroxymethylen)-*D*-camphorate]. The separation experiments where sulfoxides as well as alcohols were used showed enantiomeric separations. The excess of corresponding enantiomer in the MOF solution was determined using polarimetry. The enantiomeric excesses for the extracted solids are: phenyl methyl sulfoxide: ee= 5.7% (*S*); *tert*-butyl methylsulfoxide: ee=31% (*R*); *p*-methyl phenylmethylsulfoxide: ee=21% (*R*). For the alcohols: 1-phenylethanol: ee= 6% (*S*); 1-phenylpropanol: ee= 3.5% (*R*). No enantiomeric separation was observed for 2-butanol.

## 7 Ausblick

Die Ergebnisse dieser Arbeit zeigen, dass alle vorgestellten Methoden der Funktionalisierung und Modifizierung von MOFs zur Durchführung geeignet sind. Aufgrund der vielfältigen Möglichkeiten wäre es denkbar, jede funktionelle Gruppe in einem MOF zu implementieren, die über die geeignete Größe und Reaktivität verfügt.

Im ersten Teil konnte der Einbau eines photoschaltbaren Linkers in einen ZIF gezeigt werden. Jedoch war die Fähigkeit zur Photoisomerisierung nicht stark ausgeprägt und nur teilweise reversibel. Durch Einbau eines größeren Linkers, wie beispielsweise 2-Phenylazobenzimidazol kann die Bildung einer anderen Topologie bevorzugt werden, in dessen Poren keine sterische Hinderung für die *cis-trans* Isomerisierung vorliegt (Abbildung 4.6.1).

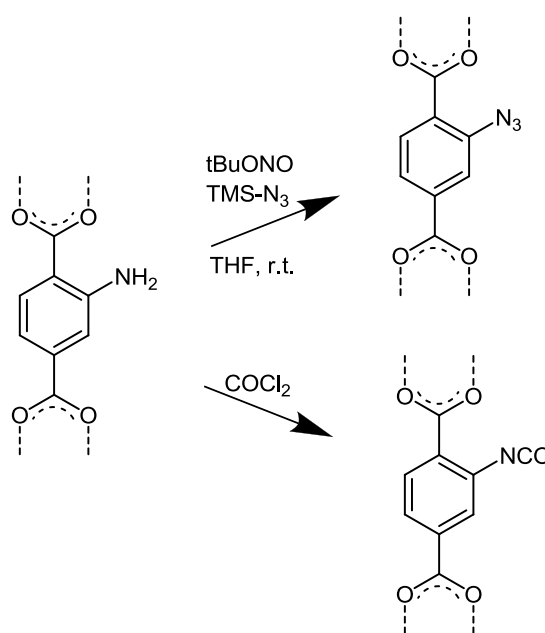


**Abbildung 4.6.1** 2-Phenylazobenzimidazol zur Darstellung azo-funktionalisierter zeolitic imidazolate frameworks. Der sterisch anspruchsvollere Linker (im Vergleich zu 2-Phenylazoimidazol) sollte zu einem größeren Käfigdurchmesser des Gerüsts führen, wodurch die *cis-trans*-Isomerisierungsfähigkeit erleichtert werden sollte.

Des Weiteren wäre es denkbar, Mischlinker-Systeme auf ZIF-Basis zu synthetisieren, so dass der Schalteffekt abhängig vom Linkerverhältnis gezielt eingestellt werden kann. In Folge dessen ist möglicherweise eine Änderung in der Sorptionskapazität abhängig von der Konformation zu beobachten, so dass man das Sorptionsverhalten schalten könnte.

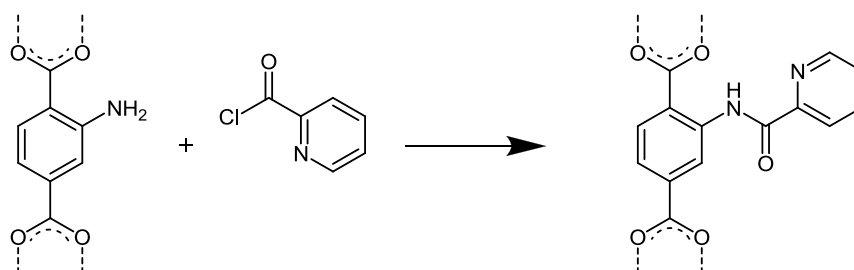
Die Anwendung von funktionalisiertem Cr-MIL-101 im Nanocastingprozess könnte noch erweitert werden. Neben katalysierten Untersuchungen bietet es sich an, die Hohlräume vor dem Nanocasting mit Edelmetallatomen (z.B. Pd oder Pt) zu beladen. Diese Kohlenstoff-Metall-Komposite könnten interessante Eigenschaften, z.B. in der Katalyse aufweisen.

Die in dieser Arbeit vorgestellten, funktionalisierten Cr-MIL-101-Derivate weisen vielversprechende Möglichkeiten zur post-synthetischen Modifizierung auf. So lässt sich die Aminogruppe in Cr-MIL-101-NH<sub>2</sub> in die reaktivere Azid- oder Isocyanatgruppe überführen, um reaktionsträge Spezies an das Cr-MIL-101-Gerüst zu koppeln (Abbildung 4.6.2).



**Abbildung 4.6.2** Schematische Darstellung der Umwandlung der Aminogruppen in Cr-MIL-101-NH<sub>2</sub> in die reaktiveren Azidgruppen (oben) und Isocyanatgruppen (unten).

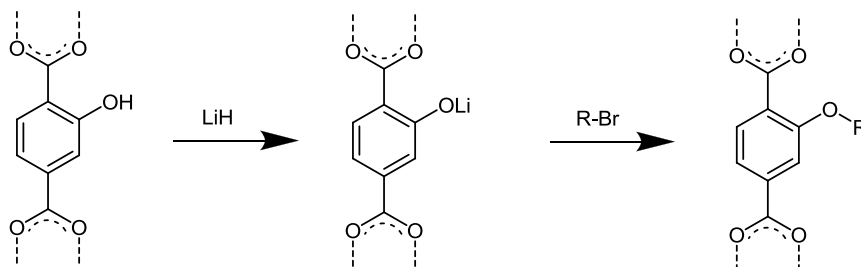
Des Weiteren sollte es möglich sein, durch Kupplung eines geeigneten Reaktanden, Wasserstoffbrückenbindungsmuster mit spezifischen Donor- und Akzeptordomenen in das Gerüst einzuführen. Diese Substanzen könnten Einsatz als Sensoren finden.



**Abbildung 4.6.3** Schematische Darstellung der Umsetzung von Cr-MIL-101-NH<sub>2</sub> mit Picolinoylchlorid zur Einführung von Wasserstoffbrückenbindungsmustern.

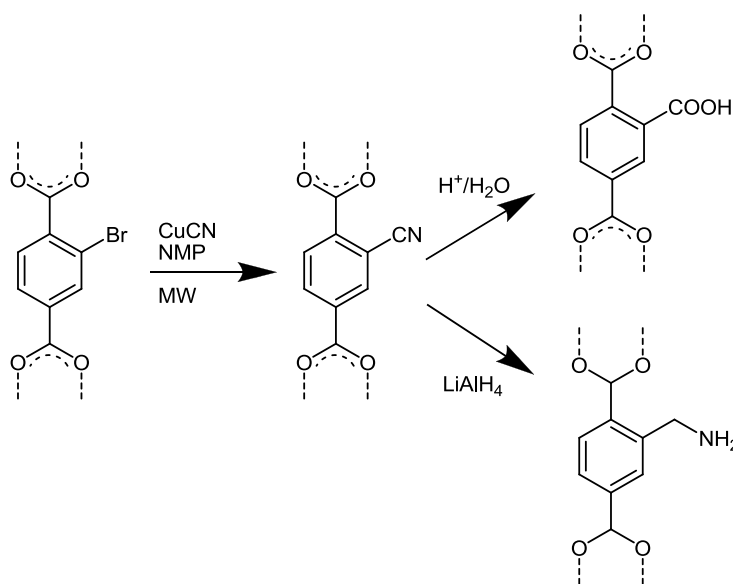
Das hydroxyfunktionalisierte Cr-MIL-101-OH lässt sich aufgrund der sauren Eigenschaften der Hydroxygruppe leicht deprotonieren. Wird das Proton beispiels-

weise mit Lithiumhydrid durch  $\text{Li}^+$ -Kationen ausgetauscht, sollte das Gerüst über eine verbesserte Wasserstoffsorptionskapazität verfügen. Des Weiteren lassen sich deprotonierte Hydroxygruppen in einer Williamson Ethersynthese mit Alkylhalogeniden umsetzen, so dass ein geeigneter Alkylrest in das Netzwerk eingeführt werden kann.



**Abbildung 4.6.4** Deprotonierung von Cr-MIL-101-OH mit Lithiumhydrid zum Lithiumalkoholat und weitere Umsetzung in einer Williamson-Ethersynthese mit einem Alkylhalogenid zum Etherfunktionalisierten Cr-MIL-101-Derivat.

Das bromidfunktionalisierte Cr-MIL-101-Br könnte sich, analog zu den in der Literatur beschriebenen Synthesen, zu Cr-MIL-101-CN umsetzen lassen. Die Cyano-Gruppe kann dann entweder zum Alkylamin oder zur Carbonsäure reduziert werden.



**Abbildung 4.6.5** Schematische Darstellung der metallkatalysierten Reaktion von Cr-MIL-101-Br zur Cr-MIL-101-CN. Die Cyanogruppe kann durch saure Nitrilverseifung zur Carbonsäure oder mittels Lithiumaluminiumhydrid zum Alkylamin reduziert werden.

Weiterhin könnte das Bromidanion durch einen Phosphonsäurerest substituiert werden. Durch Einführung saurer Phosphonsäuregruppen sollte das Gerüst interessante Eigenschaften für die Protonenleitung aufweisen.

Aufbauend auf der im letzten Teil vorgestellten post-synthetische Modifizierung zur Einführung chiraler Gruppen lassen sich zahlreiche Ideen weiterverfolgen. Durch Kombination von quantenmechanischen Rechnungen und der post-synthetischen chemischen Modifizierung ist es denkbar, sich einen MOF auf ein bestimmtes Trennungsproblem maßzuschneidern. Aufgrund der thermischen Stabilität von post-synthetisch modifizierten, chiralen Cr-MIL-101-Derivaten sollte es möglich sein, diese als stationäre Phase in der gaschromatographischen Trennung einzusetzen. Des Weiteren können sie in der HPLC eingesetzt werden, insbesondere, wenn eingebrachte Gruppen thermisch zu instabil für GC-Anwendungen sind. Auch ein Einsatz als stationäre Phase in der Kapillarelektrophorese ist denkbar. Chirale MOFs könnten auch in der chiralen Katalyse eingesetzt werden. So konnte mit anderen chiralen MOFs gezeigt werden, dass quantitative Umsetzungen zu nahezu enantiomerenreinen Produkten möglich sind. Mittels PSM sollte es also auch möglich sein, den MOF durch post-synthetische Modifizierungsreaktionen seinen Anforderungen anzupassen.

## 8 Anhang

### 8.1 Anhang I

#### Supporting Information

**[Zn(C<sub>3</sub>H<sub>3</sub>N<sub>2</sub>)(C<sub>3</sub>H<sub>2</sub>N<sub>2</sub>-N=N-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)], a mixed linker ZIF containing a photo-switchable phenylazo group**

Stephan Bernt,<sup>[a]</sup> Mark Feyand,<sup>[a]</sup> Antje Modrow,<sup>[a]</sup> Julia Wack,<sup>[b]</sup> Jürgen Senker,<sup>[b]</sup> and  
Norbert Stock<sup>\*[a]</sup>

(S1) High-throughput synthesis

(S2) Discovery library of the high-throughput experiment where the title compound was found

(S3) SEM and optical microscope pictures of single crystals

(S4) Crystal structure of [Zn(Im)(aIm)]

(S5) Crystallographic data received from the XRPD

(S6) TG analysis of [Zn(Im)(aIm)]

(S7) FTIR spectrum of [Zn(Im)(aIm)]

(S8) <sup>13</sup>C-MAS NMR spectrum with integrals

(S9) UV/Vis spectra of the (*trans-cis* and *cis-trans*) isomerization of all cycles

**(S1) High-throughput synthesis**

[Zn(Im)(aIm)] was discovered using our high-throughput (HT) methodology.<sup>[1]</sup> Our high-throughput reactors are based on the 96 well plate format and contain 24 or 48 teflon inserts. Thus a total volume of 200  $\mu\text{L}$  (48 reactor block) and 2 mL (24 reactor block) is used.

For the systematic investigation a 24 reactor block was used. Methanol and DMF were chosen since numerous ZIFs have been synthesized in these solvents. A 0.3 M solution of imidazole, a 0.3 M solution of 2-phenylazoimidazole and a 0.3 M solution of  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  in DMF and methanol were used as stock solutions. The exact amounts of starting materials are given in table S2. The reactants were mixed without stirring in the following order: 2-phenylazoimidazole, imidazole,  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  and solvent. The reaction block was covered with a teflon foil, sealed with the top plate of the reactor and heated in an oven at 85 °C for 96 h. A cooling ramp of 12 h was chosen to form highly crystalline material. After the reaction the crystals were filtered, washed with 2 mL DMF, twice with 5 mL acetone and dried at 200 °C in vacuo. The samples were automatically characterized using a STOE HT X-ray powder diffractometer (Cu  $K_{\alpha 1}$  radiation) equipped with an image plate detector.

[1] N. Stock, *Microporous Mesoporous Mater.* **2010**, *129*, 287-295.

**(S2) Discovery library where I was found**

The following stock solutions were prepared:

Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6 H<sub>2</sub>O: 0.3 M in DMF / MeOH

2-Phenylazoimidazole: 0.3 M in DMF / MeOH

Imidazole: 0.3 M in DMF / MeOH

These solutions were directly used in the HT synthesis. The exact amounts are given in table S2:

**Table S2:** Amounts of reactants used in the high-throughput study (I = title compound).

#	molar ratios			dispensed amounts (μL)					result
	Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	HaIm	HIm	Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6 H <sub>2</sub> O	HaIm	Him	DMF	EtOH	
I	3	I	-	656	219	-	525	-	clear solution
2	2	I	-	545.5	274	-	580.5	-	Zn-formate*
3	I	I	-	438	438	-	524.5	-	Zn-formate*
4	I	2	-	328	657	-	415	-	Zn-formate*
5	I	3	-	284.5	854	-	261.5	-	Zn-formate*
6	I	4	-	219	876	-	305	-	Zn-formate*
7	3	I	-	656	219	-	-	525	clear solution
8	2	I	-	545.5	274	-	-	580.5	clear solution
9	I	I	-	438	438	-	-	524.5	clear solution
10	I	2	-	328	657	-	-	415	clear solution
11	I	3	-	284.5	854	-	-	261.5	clear solution
12	I	4	-	219	876	-	-	305	clear solution
13	I	I	I	193.3	193.3	193.3	820	-	I
14	I	2	I	193.3	386.7	193.3	626.7	-	I

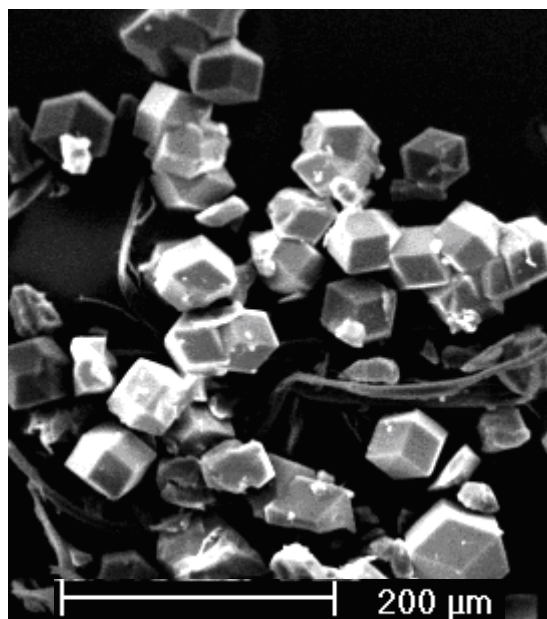


15	I	I	2	193.3	193.3	386.7	626.7	-	I
16	I	I	3	193.3	193.3	580	433.7	-	I
17	I	3	I	193.3	580	193.3	433.7	-	I
18	I	2	2	193.3	386.7	386.7	433.7	-	I
19	I	I	I	193.3	193.3	193.3	-	820	clear solution
20	I	2	I	193.3	386.7	193.3	-	626.7	clear solution
21	I	I	2	193.3	193.3	386.7	-	626.7	clear solution
22	I	I	3	193.3	193.3	580	-	433.7	clear solution
23	I	3	I	193.3	580	193.3	-	433.7	clear solution
24	I	2	2	193.3	386.7	386.7	-	433.7	clear solution

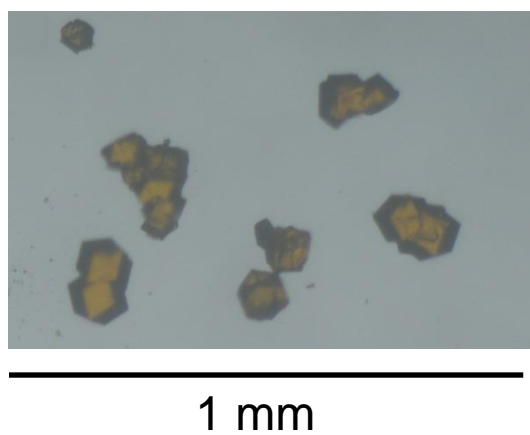
\* Zn-formate was obtained as described in the literature<sup>[2]</sup> (CCDC: 266350).

[2] H. F. Clausen, R. D. Poulsen, A. D. Bond, M.-A. S. Chevallier, B. Brummerstedt Iversen, *J. Solid State Chem.* **2005**, *178*, 3343-3351.

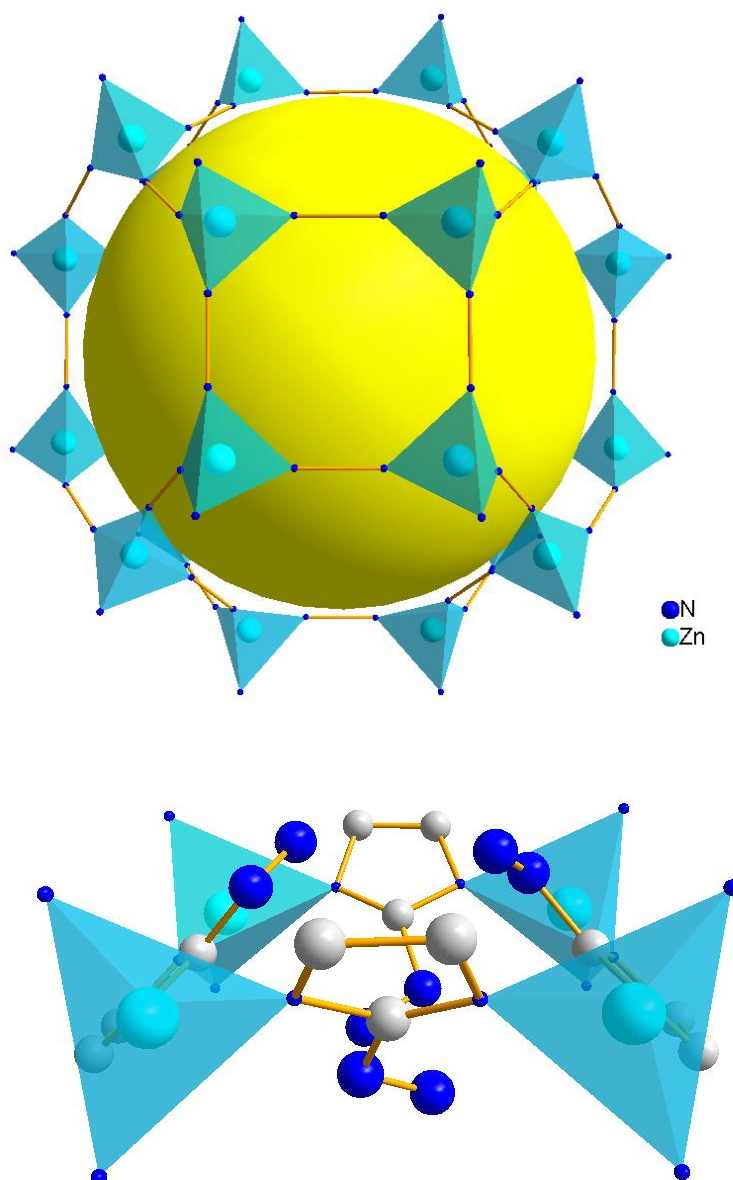
**(S3) SEM-picture of single crystals of the title compound**



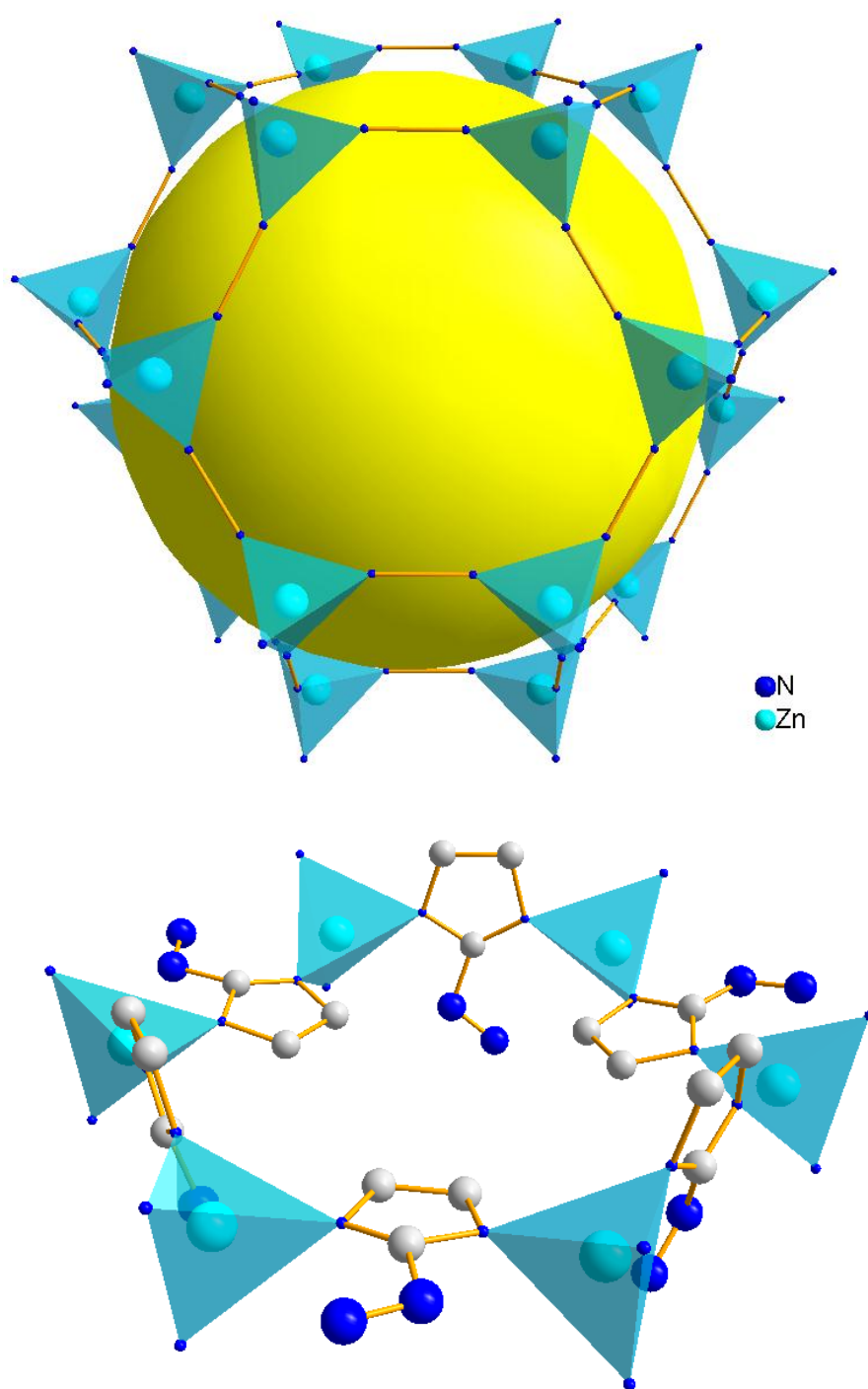
**Fig. S3.** SEM image of single crystals of the compound  $\text{Zn(Im)(aIm)}$ .



**Fig. S3b.** Optical micrograph of the title compound.

(S4) Crystal structure of  $[\text{Zn}(\text{Im})(\text{aIm})]$ 

**Fig. S4a.** Top: SOD cage of  $[\text{Zn}(\text{Im})(\text{aIm})]$  with a view at a four ring which is composed of four  $\text{Zn}^{2+}$  and four imidazolate ions (for clarity the imidazolate ions are replaced by a line between the two coordinating N atoms); bottom: four ring with imidazolate linkers. Due to the statistical disorder only every second imidazolate ion is connected to the azophenyl group. Phenyl rings are omitted for clarity.



**Fig. S4b.** Top: SOD cage of  $[\text{Zn}(\text{Im})(\text{aIm})]$  with a view at a six ring which is composed of six  $\text{Zn}^{2+}$  and six imidazolate ions (for clarity the imidazolate ions are replaced by a line between the two coordinating N atoms); bottom: six ring with imidazolate linkers. Due to the statistical disorder only every second imidazolate ion is connected to the azophenyl group. Phenyl rings are omitted for clarity.

**(S5) Crystallographic data from the XRPD**

X-ray powder diffraction data for indexing were collected in reflection mode employing a X'Pert Pro PANalytical diffractometer with Cu  $K_{\alpha 1}$  radiation ( $\lambda = 1.5418$ ) equipped with a PIXcel detector.

Wavelength: 1.540598

Number of accepted peaks: 31

Symmetry: Cubic I

Refined cell parameters:

Cell\_A: 17.009(6)

Cell\_Volume: 4921.1(28)

Number of single indexed lines: 31

Number of unindexed lines: 0

2Theta zeropoint: 0.024(11)

Final 2Theta window: 0.0600

N	2Th[obs]	H	K	L	2Th[calc]	obs-calc	Int.	d[obs]	d[calc]
1	7.343	1	1	0	7.344	-0.0013	100.0	12.0295	12.0274
2	10.391	2	0	0	10.393	-0.0026	36.5	8.5068	8.5046
3	12.738	2	1	1	12.738	0.0006	11.4	6.9437	6.9440
4	14.719	2	2	0	14.719	-0.0001	16.6	6.0137	6.0137
5	16.458	3	1	0	16.467	-0.0089	3.5	5.3817	5.3788
6	18.050	2	2	2	18.052	-0.0018	23.1	4.9106	4.9102
7	19.508	3	2	1	19.511	-0.0038	3.8	4.5468	4.5459
8	20.882	4	0	0	20.873	0.0089	5.9	4.2505	4.2523
9	22.154	3	3	0	22.155	-0.0014	7.5	4.0094	4.0091
10	23.419	4	2	0	23.370	0.0490	2.9	3.7955	3.8034
11	24.521	3	3	2	24.528	-0.0064	6.3	3.6273	3.6264
12	25.606	4	2	2	25.637	-0.0303	3.2	3.4760	3.4720
13	26.698	5	1	0	26.702	-0.0042	5.9	3.3363	3.3358
14	28.722	5	2	1	28.724	-0.0020	2.3	3.1057	3.1055
15	29.672	4	4	0	29.687	-0.0151	2.4	3.0083	3.0068
16	30.600	5	3	0	30.623	-0.0228	2.8	2.9192	2.9171
17	31.528	6	0	0	31.534	-0.0053	2.6	2.8353	2.8349
18	32.434	6	1	1	32.421	0.0131	3.2	2.7582	2.7593

19	33.340	6	2	0	33.287	0.0526	1.7	2.6853	2.6894
20	34.158	5	4	1	34.134	0.0233	1.8	2.6229	2.6246
21	34.953	6	2	2	34.963	-0.0101	3.0	2.5650	2.5642
22	36.585	4	4	4	36.572	0.0134	2.1	2.4542	2.4551
23	37.314	7	1	0	37.353	-0.0391	1.9	2.4079	2.4055
24	38.861	7	2	1	38.876	-0.0154	1.4	2.3156	2.3147
25	41.800	6	5	1	41.782	0.0180	1.6	2.1593	2.1602
26	43.170	8	1	1	43.174	-0.0041	1.8	2.0939	2.0937
27	44.562	6	5	3	44.531	0.0310	1.6	2.0317	2.0330
28	45.821	7	5	0	45.856	-0.0345	1.6	1.9787	1.9773
29	49.644	9	2	1	49.666	-0.0219	1.4	1.8349	1.8342
30	50.910	9	3	0	50.888	0.0215	1.4	1.7922	1.7929
31	56.124	10	2	2	56.151	-0.0268	1.1	1.6374	1.6367

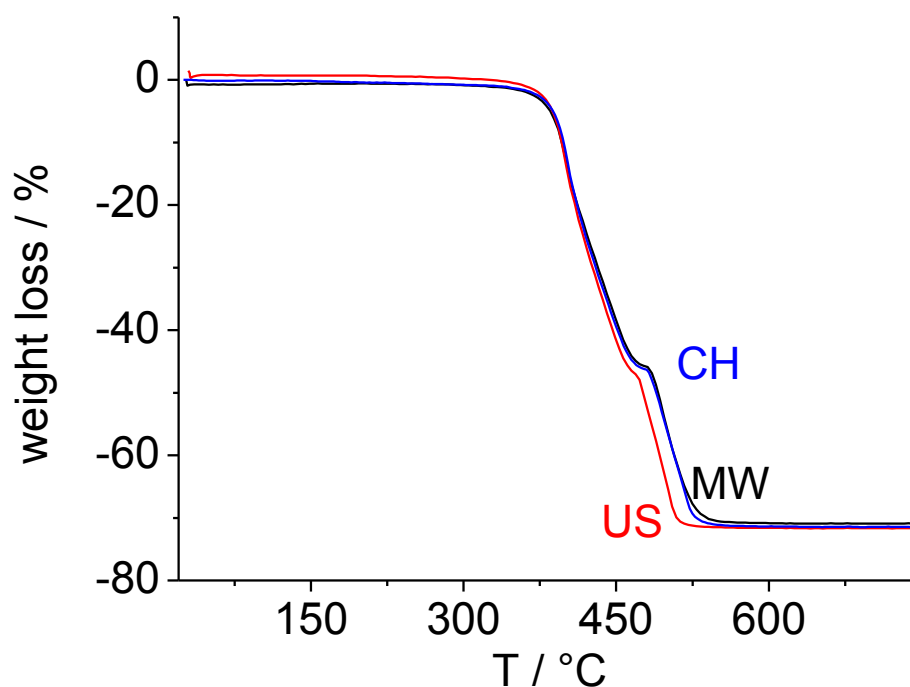
Average  $\Delta(2\Theta) = 0.016$

Maximum  $\Delta(2\Theta) = 0.053$  ( peak 19 ) =  $3.3 \cdot \text{average}$

Figure of Merit  $F(30) = 44.2$  ( 0.015, 44 )

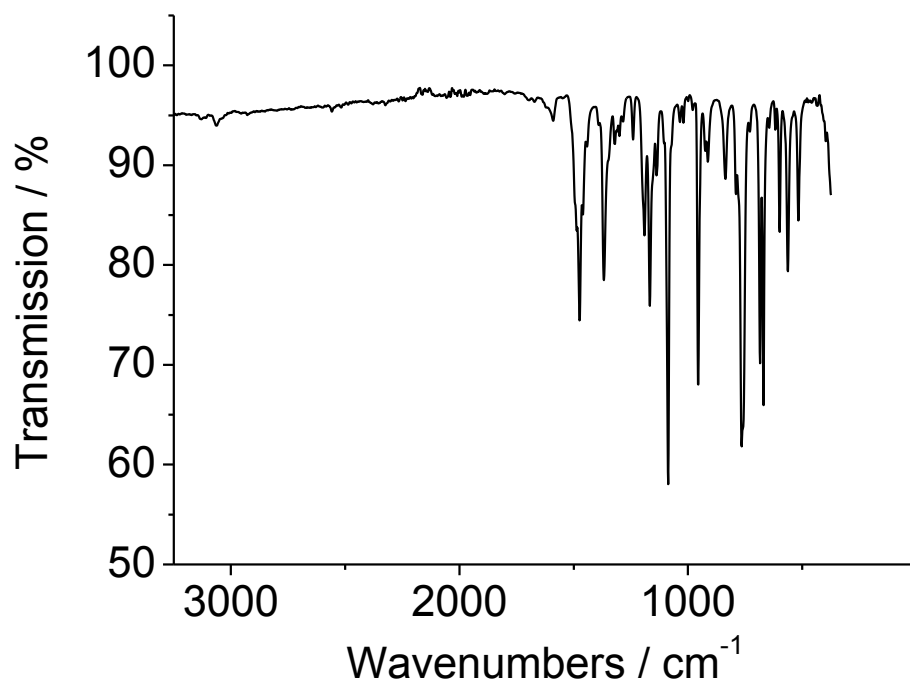
Durbin-Watson serial correlation = 2.056 (not significant )

$\text{Sqrt}[\text{sum}(w \cdot \Delta(q)^2) / (\text{Nobs} - \text{Nvar})] = 0.00016027$

(S6) TG analysis of  $[\text{Zn}(\text{Im})(\text{aIm})]$ 

**Fig. S6.** The TG analyses of the samples synthesized by conventional heating (CH, blue), microwave-assisted heating (MW, black) and by applying ultrasound (US, red) demonstrate the high thermal stability of the title compound. The mass losses of 72.14% for CH, 71.68% for MW and 71.25% for US are in good agreement with the calculated value (73.05 %) where only ZnO remains as decomposition product (verified by X-ray powder diffraction). The difference between the graphs for US (above 400 °C) and CH/MW are due to differences in the particle sizes of the samples.

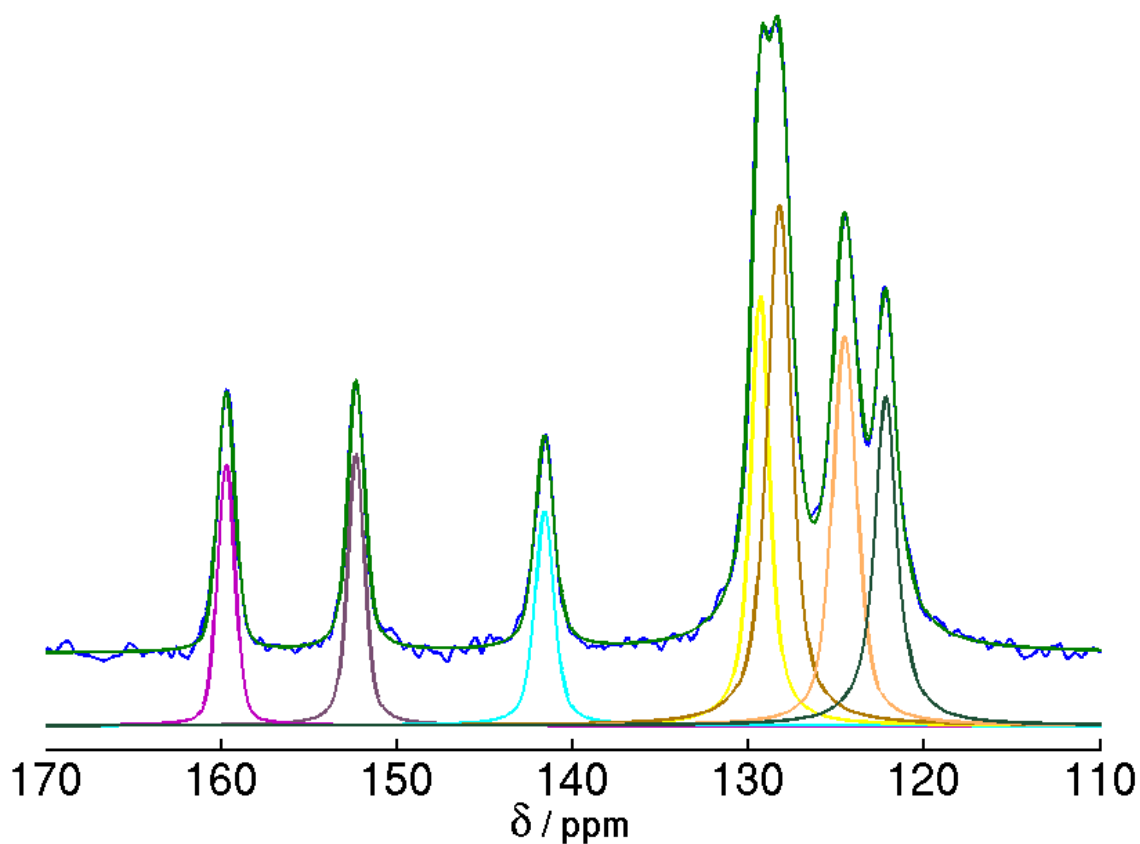
## (S7) FTIR spectrum of the title compound



**Fig. S7.** FTIR spectrum of [Zn(Im)(aIm)].

The signal at 3057 cm<sup>-1</sup> can be assigned to aromatic =C-H stretching vibrations. Due to the reflection geometry in the measurement (ATR unit), the =C-H stretching signal is very weak. The ring –C=C– stretching vibrations of the phenylgroup are of variable intensity and occur in the region of 1625 cm<sup>-1</sup> and 1430 cm<sup>-1</sup>. The ring –C=C– and –C=N– stretching vibrations of the imidazolate groups occur in the region of 1670 cm<sup>-1</sup> and 1320 cm<sup>-1</sup>.

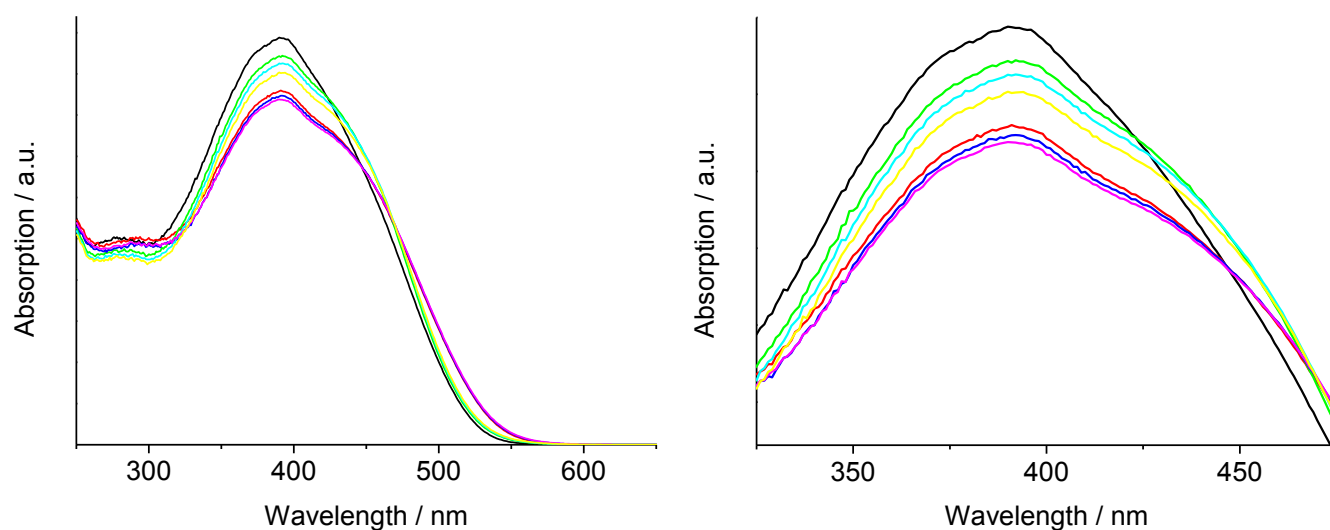


(S8)  $^{13}\text{C}$ -MAS NMR spectrum with integrals

**Fig. S8.**  $^{13}\text{C}$ -MAS-NMR (see also Fig. 3 for assignments) spectrum of the title compound  $[\text{Zn}(\text{Im})(\text{aIm})]$ . The corresponding integrals are given in table S8.

**Table S8.** Expected and observed (calculated from the  $^{13}\text{C}$ -MAS spectrum) integrals of the  $^{13}\text{C}$ -MAS spectrum.

signal	expected integral (amount of C atoms)	observed integral (amount of C atoms)
159.6	1	1.0
152.3	1	1.1
141.5	1	1
129.1	2	2.1
128.5	3	3.3
124.5	2	2.4
122.2	2	2.0

(S9) UV/Vis spectra of the (*trans-cis* and *cis-trans*) isomerization of all cycles

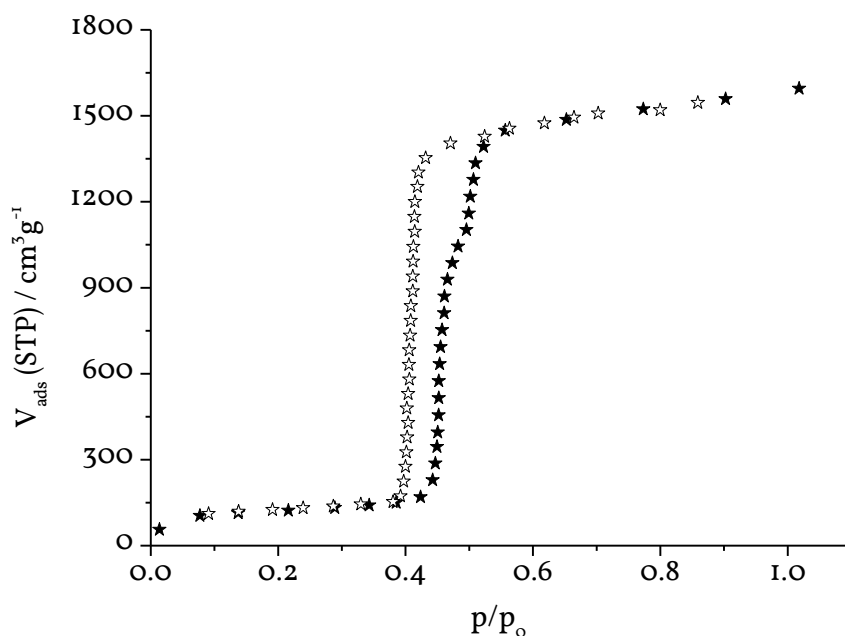
**Fig. S9.** Results of the UV/vis switching experiments of  $[\text{Zn}(\text{Im})(\text{aIm})]$ . Left UV/vis spectra recorded from 250–600 nm; right: detailed view from 325–475 nm ( $\pi \rightarrow \pi^*$  transition of the *trans* isomer at 392 nm). The assignments of the graphs are given in the table below.

color	isomer	switching cycle
black (initial curve)	-	-
purple	<i>cis</i>	1 (355 nm irradiation)
green	<i>trans</i>	1 (525 nm irradiation)
blue	<i>cis</i>	2 (355 nm irradiation)
turquoise	<i>trans</i>	2 (525 nm irradiation)
red	<i>cis</i>	3 (355 nm irradiation)
yellow	<i>trans</i>	3 (525 nm irradiation)

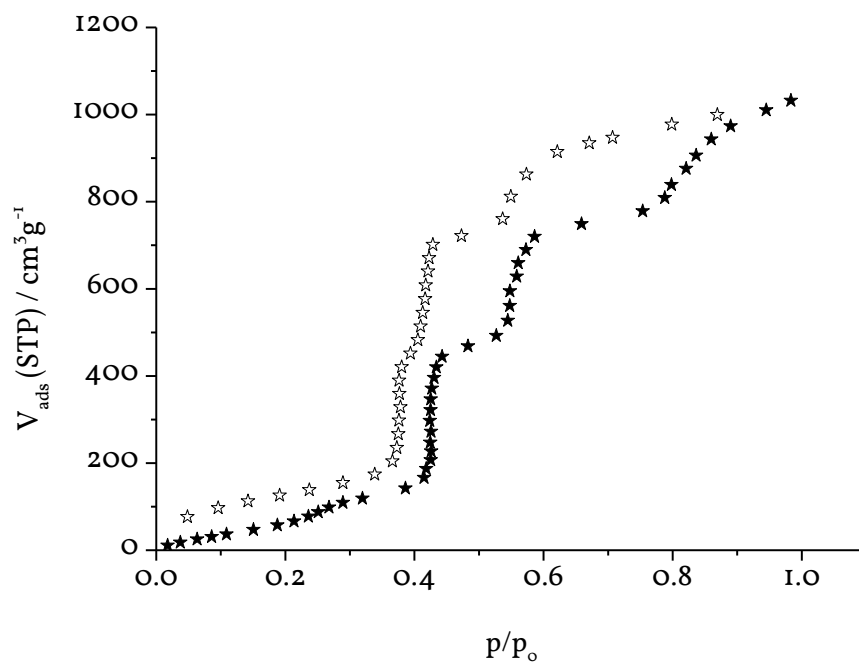
## 8.2 Anhang 2

Im Folgenden sind die Wasseradsorptions- und Wasserdesorptionsisothermen für folgende Cr-MIL-101-Derivate zu finden: Cr-MIL-101, Cr-MIL-101-NO<sub>2</sub>, Cr-MIL-101-NH<sub>2</sub>, Cr-MIL-101-SO<sub>3</sub>H, Cr-MIL-101-Br, Cr-MIL-101-OH, Cr-MIL-101-NH<sub>2</sub>/OH.

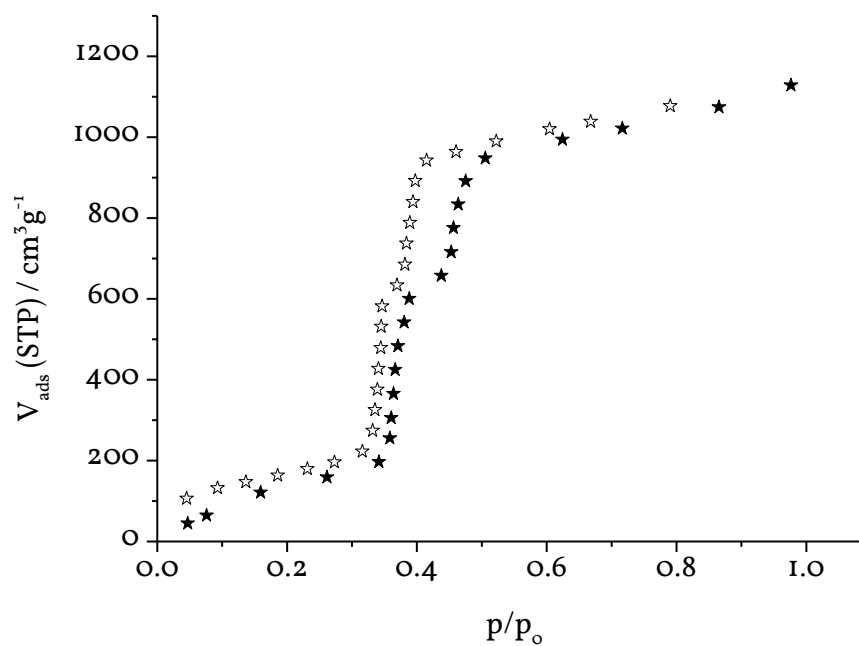
### Cr-MIL-101



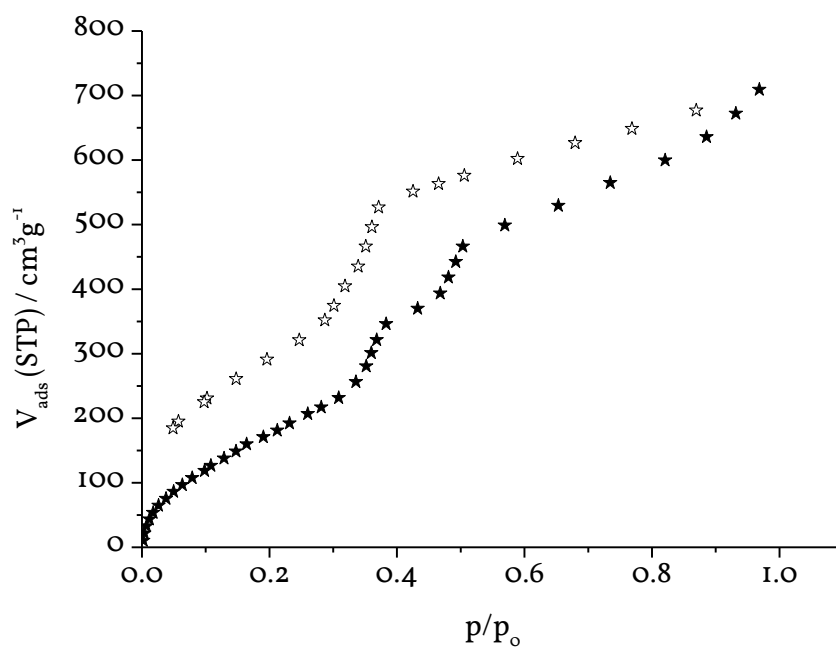
**Abbildung 8.2.1** Wasseradsorptions- (ausgefüllte Sterne) und –desorptionsisotherme (leere Sterne) von unfunktionalisiertem Cr-MIL-101. Die ausgeprägte Hysteresekurve deutet auf hygroskopische Eigenschaften des Netzwerks hin.

Cr-MIL-101-NO<sub>2</sub>

**Abbildung 8.2.2** Wasseradsorptions- (ausgefüllte Sterne) und -desorptionsisotherme (leere Sterne) von Cr-MIL-101-NO<sub>2</sub>.

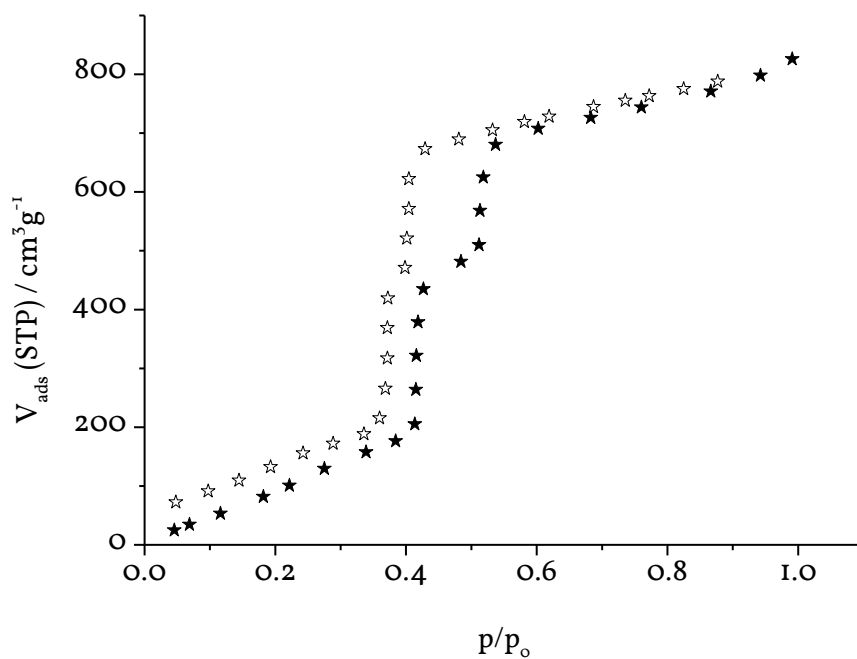
Cr-MIL-101-NH<sub>2</sub>

**Abbildung 8.2.3** Wasseradsorptions- (ausgefüllte Sterne) und -desorptionsisotherme (leere Sterne) von Cr-MIL-101-NH<sub>2</sub>.

Cr-MIL-101-SO<sub>3</sub>H

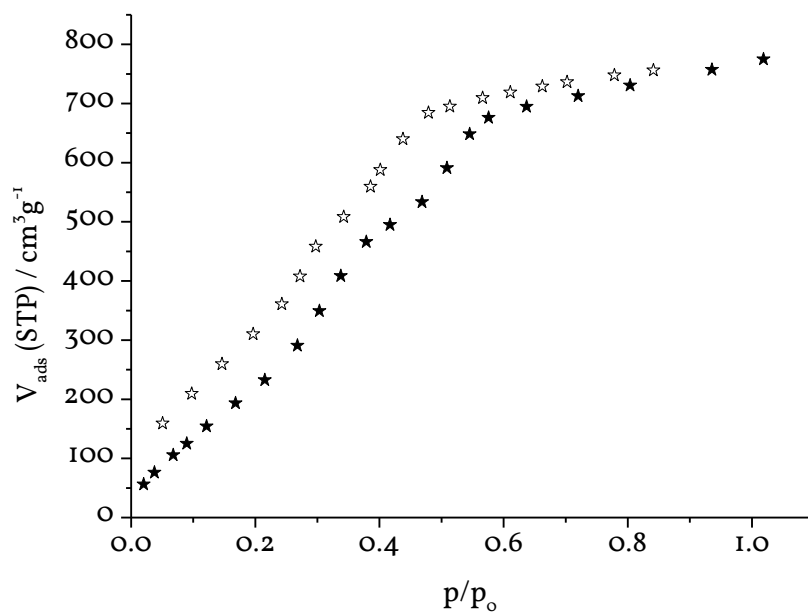
**Abbildung 8.2.4** Wasseradsorptions- (ausgefüllte Sterne) und -desorptionsisotherme (leere Sterne) von Cr-MIL-101-SO<sub>3</sub>H.

## Cr-MIL-101-Br

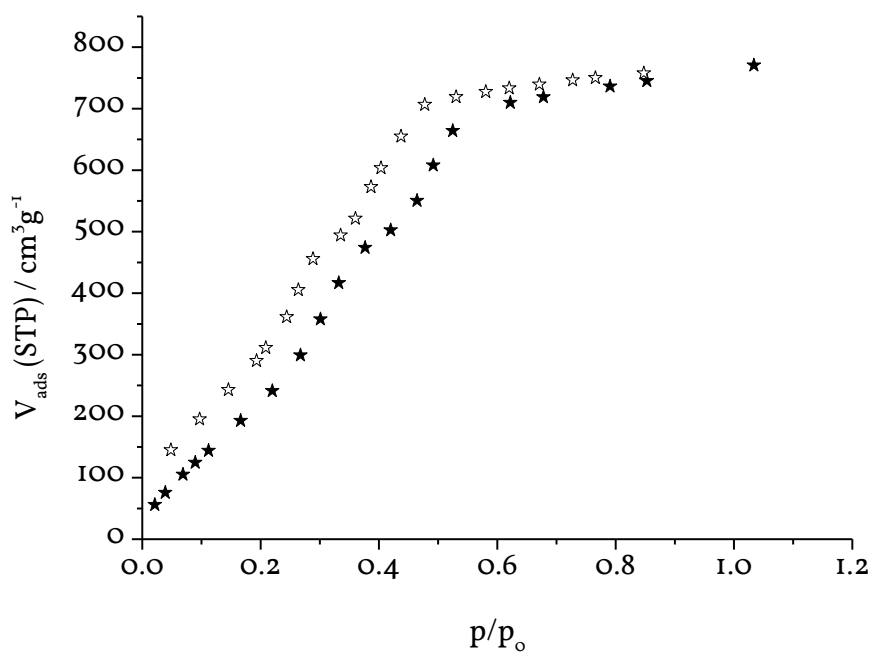


**Abbildung 8.2.5** Wasseradsorptions- (ausgefüllte Sterne) und -desorptionsisotherme (leere Sterne) von Cr-MIL-101-Br.

## Cr-MIL-101-OH



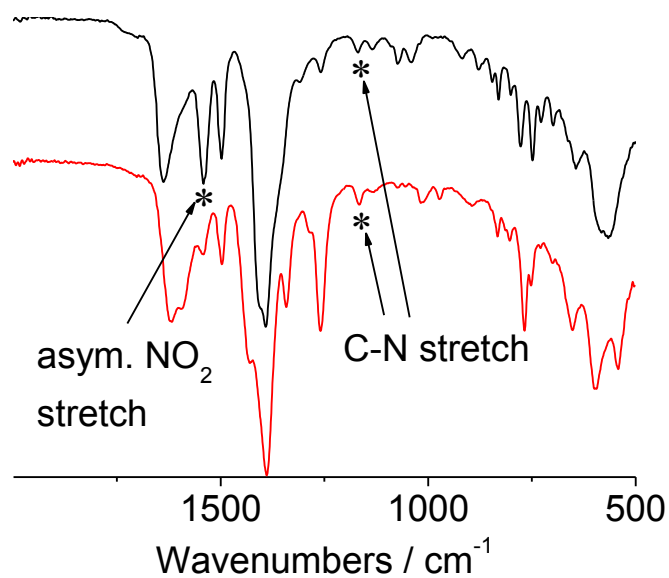
**Abbildung 8.2.6** Wasseradsorptions- (ausgefüllte Sterne) und –desorptionsisotherme (leere Sterne) von Cr-MIL-101-OH.

Cr-MIL-101-NH<sub>2</sub>/OH

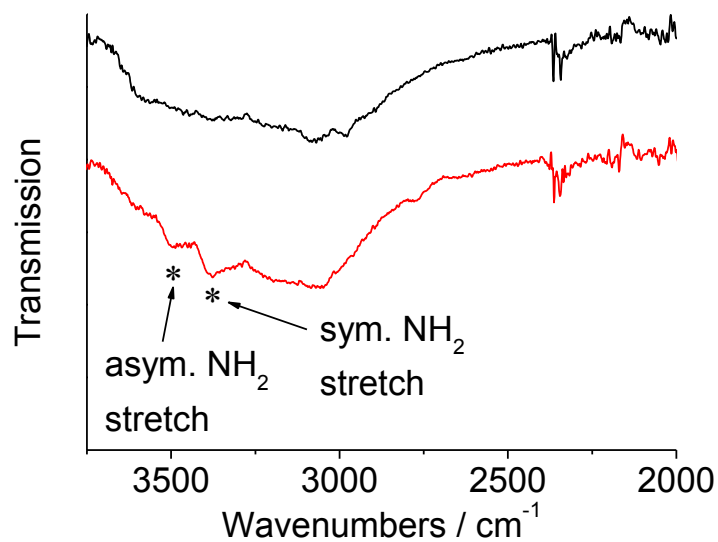
**Abbildung 8.2.7** Wasseradsorptions- (ausgefüllte Sterne) und –desorptionsisotherme (leere Sterne) von Cr-MIL-101-NH<sub>2</sub>/OH.

## 8.3 Anhang 3

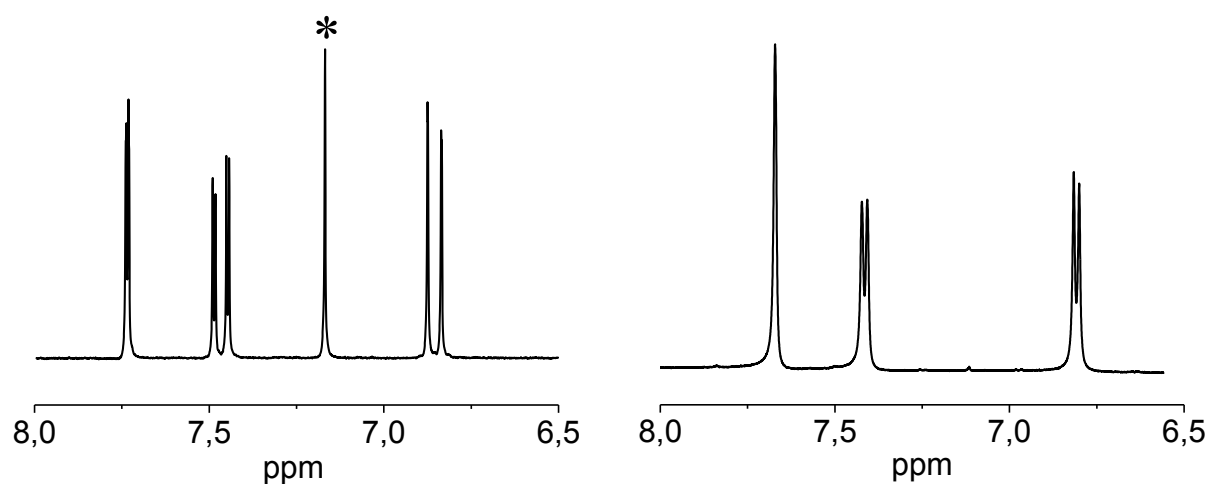
## Supplementary information



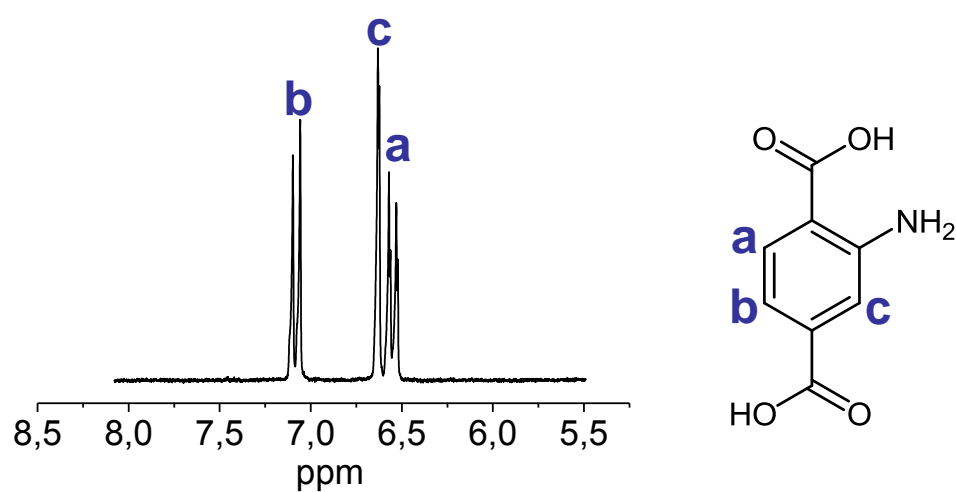
**Fig. S1.** FTIR spectra of Cr-MIL-101- $\text{NO}_2$  (top) and Cr-MIL-101- $\text{NH}_2$  (bottom). The characteristic signals are marked with an asterisk for clarity.



**Fig. S2.** FTIR spectra of Cr-MIL-101- $\text{NO}_2$  (top) and Cr-MIL-101- $\text{NH}_2$  (bottom). The characteristic signals are marked with an asterisk for clarity.

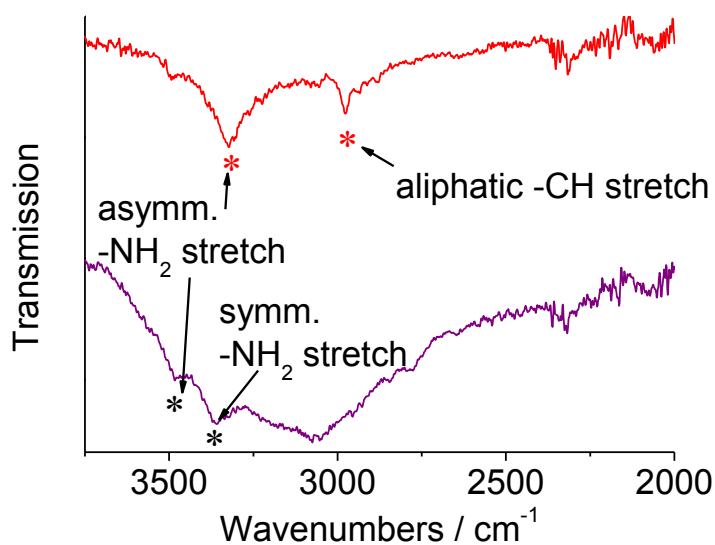


**Fig. S3.**  $^1\text{H}$ -NMR spectra of the linker molecules. Left: after 10 minutes reduction time, the signal at 7.3 ppm (marked by an asterisk) belongs to unreacted terephthalic acid. Integration of the signals show a ratio of 1:6 (terephthalic acid : nitroterephthalic acid). Right: after five hours reaction time. There is no signal of the terephthalic acid left. Expanding the reaction time up to 48 h no multiple nitration products were observed.

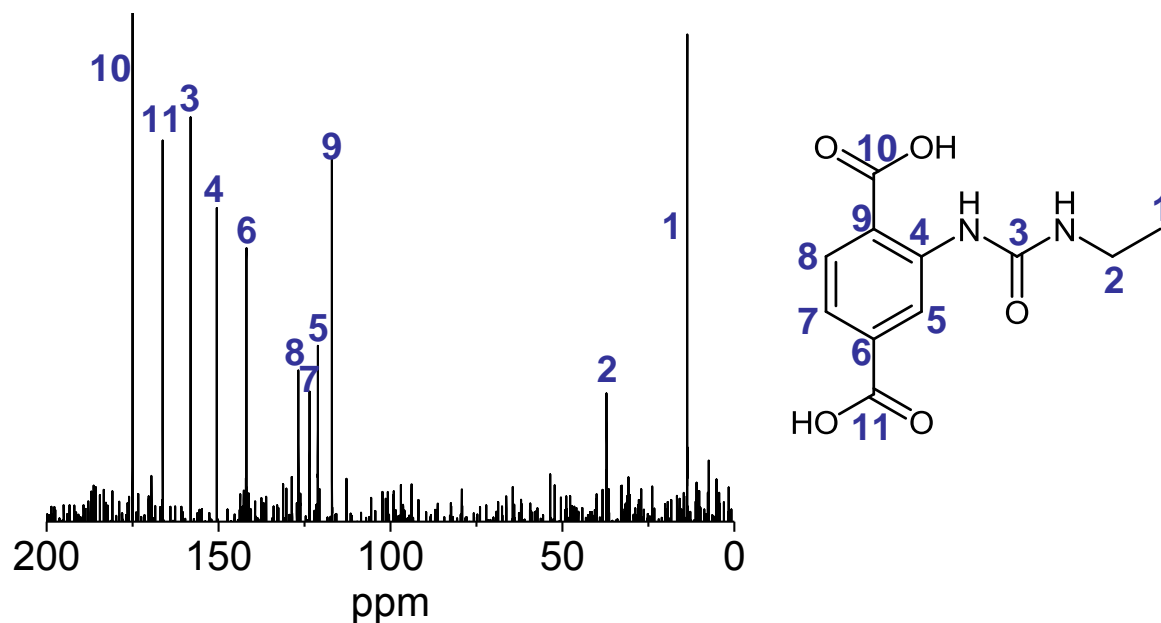


**Fig. S4.**  $^1\text{H}$ -NMR spectrum of the linker after the full reduction time. Only aminoterephthalic acid can be observed so it can be stated that the reduction is complete.

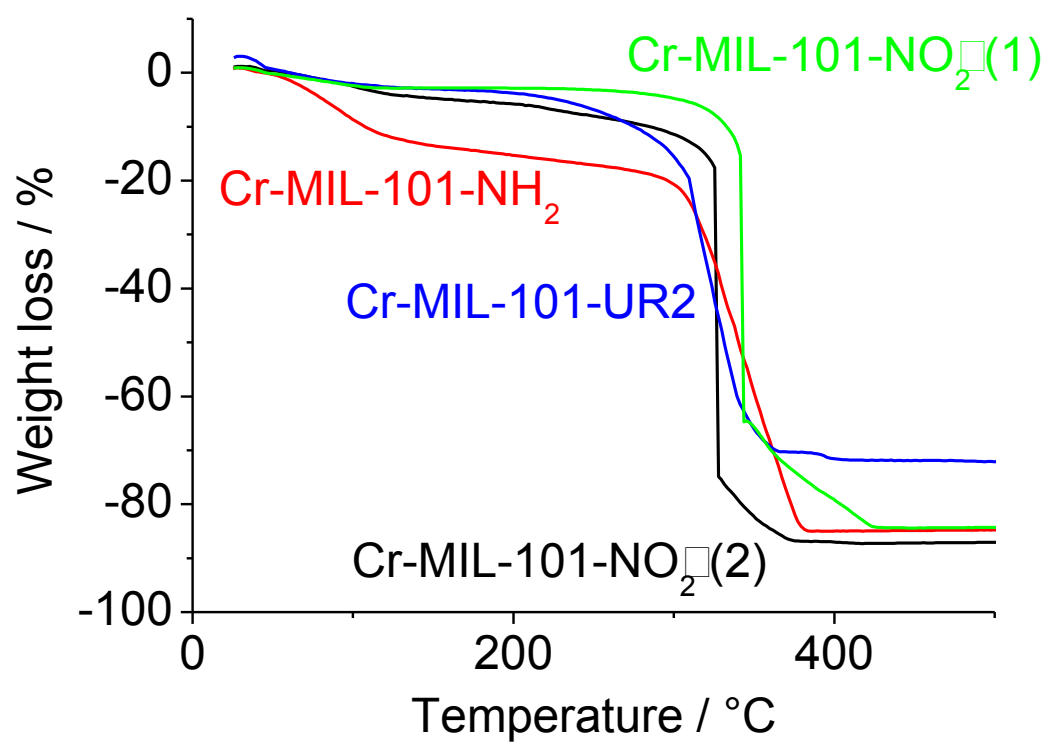




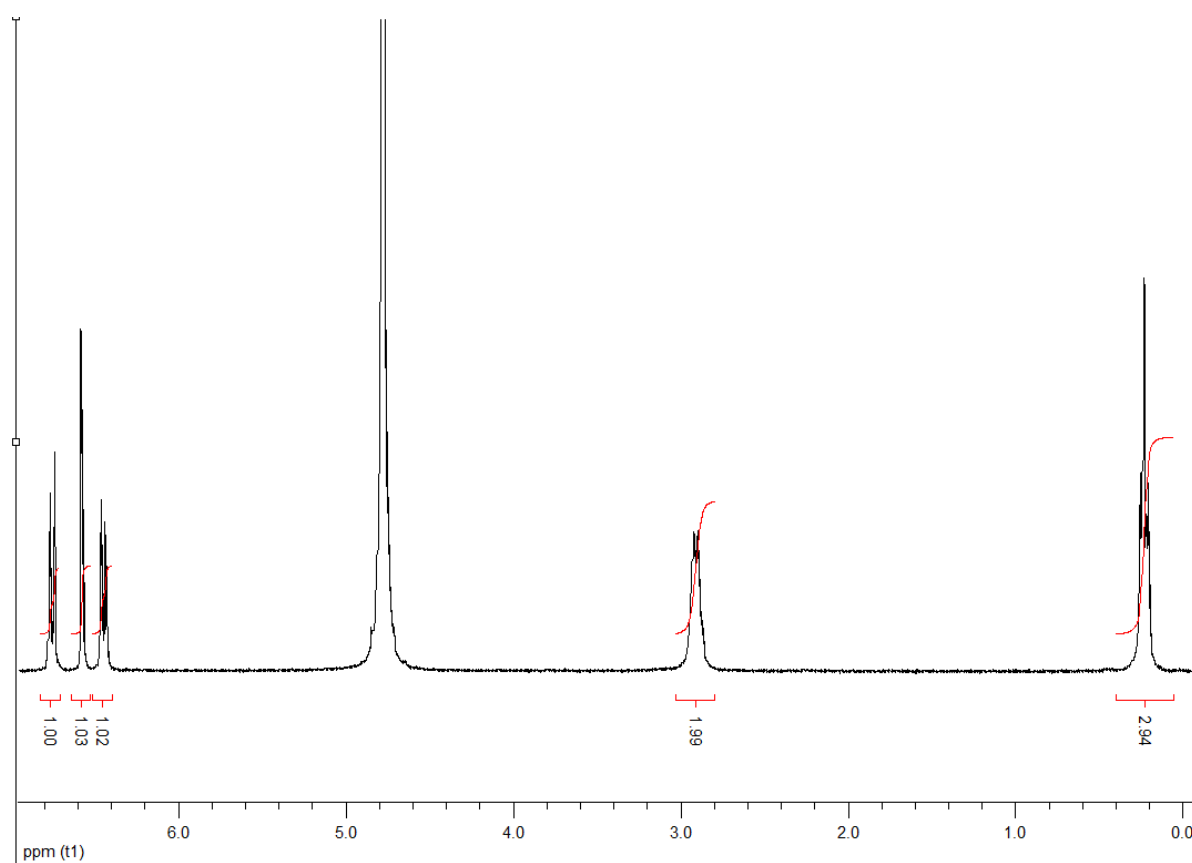
**Fig. S5** IR spectra of Cr-MIL-101-NH<sub>2</sub> (bottom) and the urea form Cr-MIL-101-UR2 (top). The characteristic signals are marked with stars for clarity



**Fig. S6.** <sup>13</sup>C-NMR spectrum of the linker from the product (Cr-MIL-101-UR2) which was obtained from the reaction of Cr-MIL-101-NH<sub>2</sub> with ethyl isocyanate. The spectrum was recorded in NaOD/D<sub>2</sub>O (20%). All signals can be clearly assigned. The strong background is due to the small measured sample amount.



**Fig. S7.** TGA data of the investigated compounds Cr-MIL-101-NO<sub>2</sub>(1), Cr-MIL-101-NO<sub>2</sub>(2), Cr-MIL-101-NH<sub>2</sub> and Cr-MIL-101-UR2.



**Fig. S8.**  $^1\text{H}$ -NMR spectrum of the linker of Cr-MIL-101-UR2 measured in NaOD/D<sub>2</sub>O (20%). The assignments of the signals can be found in Fig. 5. The integrals can be clearly assigned to the corresponding protons.

## 8.4 Anhang 4

### Electronic Supplementary Information

#### Crystal-like Microporous Hybrid Solid Nanocast from Cr-MIL-101

Yan Meng,<sup>a</sup> Guang-Hui Wang,<sup>b</sup> Stephan Bernt,<sup>c</sup> Norbert Stock\*<sup>c</sup> and An-Hui Lu\*<sup>b</sup>

<sup>a</sup>*Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Kaiser-Wilhelm-Platz 1, D-45470 Mülheim an der Ruhr, Germany*

<sup>b</sup>*State Key Laboratory of Fine Chemicals, Dalian University of Technology, Dalian 116024, P. R. China. Email: anhuilu@dlut.edu.cn.*

<sup>c</sup>*Institut für Anorganische Chemie, Christian-Albrechts-Universität zu Kiel, Max-Eyth Str. 2, D-24118 Kiel, Germany. Email:stock@ac.uni-kiel.de.*

## Experimental section

**Materials.** The following materials, 3-aminopropyltriethoxysilane (98%, Aldrich), resorcinol (Riedel-de Haen) and paraformaldehyde (95%, Aldrich) were used as received without further purification.

**Synthesis of Cr-MIL-101 (denoted B).** MIL-101 was synthesized from  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  and terephthalic acid in a hydrothermal reaction according to the literature.<sup>13</sup> The crude product was activated in a microwave oven using 15 mL of DMF at 150 °C for 30 min and twice using 15 mL ethanol at 150 °C for 30 min. After each activation step Cr-MIL-101 was centrifuged and dispersed in the corresponding solvent (or dried at 75 °C after the last step). This sample has the BET surface area and the total pore volume of 3116 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> and 1.78 cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup>, respectively.

**Synthesis of Si-Cr-MIL-101 (denoted A).** Cr-MIL-101 was dispersed in THF and 3-aminopropyltriethoxysilane was added. The dispersion was stirred for 12 h at room temperature. Afterwards it was washed three times using ethanol, centrifuged and dispersed in fresh ethanol. This sample has the BET surface area and the total pore volume of 1712 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> and 1.05 cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup>, respectively.

**Synthesis of A-C-x.** A-C-x was synthesized using the incipient wetness impregnation technique. In a typical procedure, 300 mg of A pretreated under dynamic vacuum (1 mbar) at 150 °C overnight was impregnated with an ethanolic solution of resorcinol (0.30 ml, containing 76.3 mg of resorcinol) with vigorous agitation under an argon atmosphere. The mixture was kept in the sealed Schlenk tube for 2 h at room temperature. 41.6 mg of paraformaldehyde in a small vial was added to the Schlenk tube, followed by evacuation for 1 h to remove the ethanol. The polymerization was carried out by heating the tube at 55 °C for 24 h and then at 95 °C for 48 h. The obtained PRF/Si-MIL-101 composite (denoted A-P-x) was carbonized at 650 °C for 3 h at a heating rate of 1 °C/min in a tube furnace under a flow of argon. After cooling to room temperature, black powders were obtained. These were kept in argon for several hours. This step is

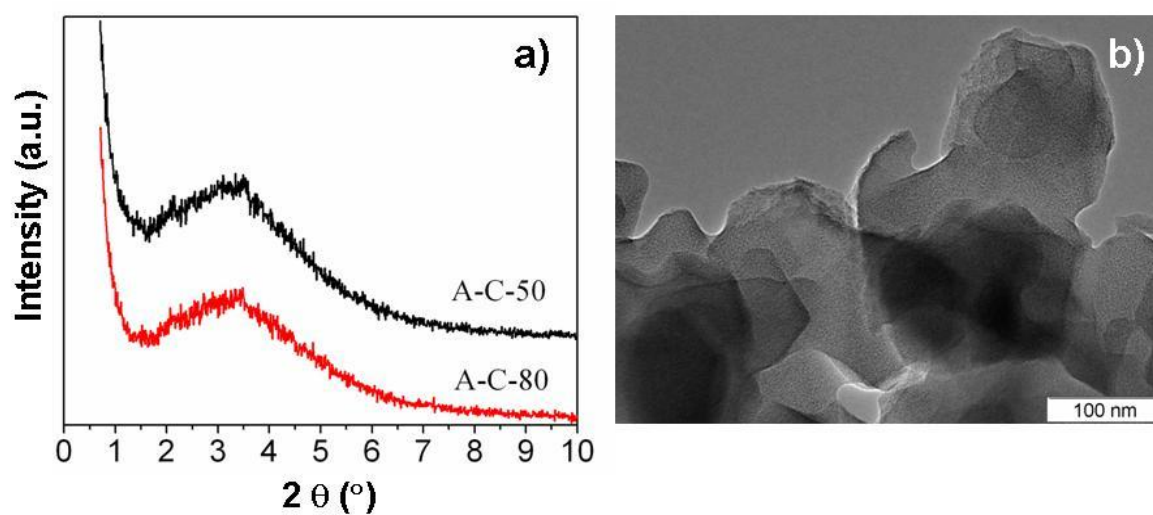
essential and needs to be performed carefully. When air was slowly introduced into the tube oven, the top of the black powders turned grey whereas the bottom part remained black.

To completely fill the pores of A, the maximum amount of resorcinol was calculated based on its density and the pore volume of A. The influence of resorcinol loadings (20, 50, and 80 vol% of the maximum amount of resorcinol) on the final structures was investigated. To ensure a uniform impregnation, the calculated amount of resorcinol was dissolved in defined amounts of ethanol equal to the pore volume of A. The materials were denoted as A-P-x and A-C-x, respectively, where A, P and C indicate the Si-MIL-101 template, RF polymer and carbonized product, respectively and x corresponds to the volume ratio (%) of resorcinol to A.

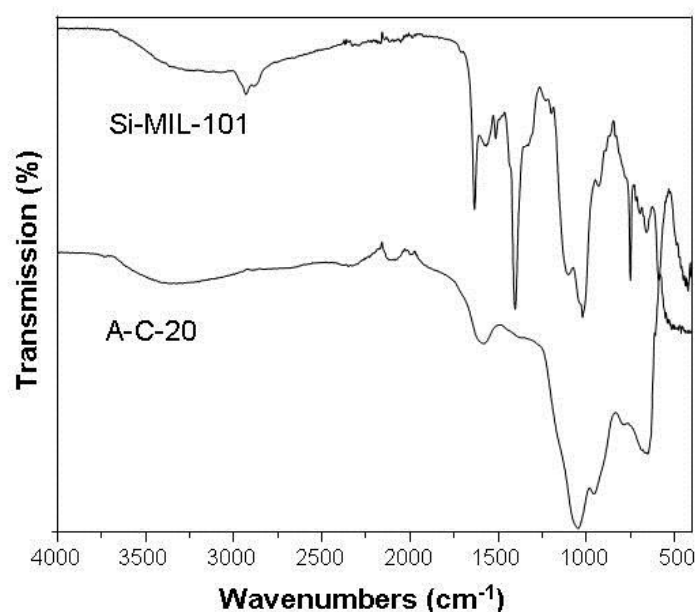
For comparison, unfunctionalized Cr-MIL-101 was also tested as template for the preparation of nanocast carbons. Similar to the Si-Cr-MIL-101 series (A-series), the obtained samples are named as B-P-x and B-C-x, where B indicates the Cr-MIL-101 template, x represents the volume ratio (%) of resorcinol to MIL-101, P and C have the same meaning as above.

**Characterization.** X-ray diffraction (XRD) patterns were recorded on a Stoe STADIP diffractometer in the Bragg-Brentano (reflection) geometry. Nitrogen sorption isotherms were measured on an ASAP2010 analyzer at 77K. Before the measurements, the samples were degassed at 200 °C for at least 6 h. The Brunauer-Emmett-Teller (BET) method was utilized to calculate the specific surface areas ( $S_{\text{BET}}$ ) using adsorption data in a relative pressure range from 0.06 to 0.2. The total volumes were estimated from the adsorbed amount at a relative pressure  $P/P_0$  of 0.9. The NLDFT pore size distribution is calculated from the adsorption branch with a mixture pore model of cylinder, sphere and split shapes. TEM images were obtained with a HF2000 electron microscope from Hitachi equipped with a cold field emission gun. The acceleration voltage was 200 kV. Samples were prepared dry on a lacey carbon grid. High resolution scan-

ning electron microscopy (HR-SEM) and scanning transmission electron microscopy (STEM) images of the samples were taken using a Hitachi S-5500 ultrahigh resolution cold field emission scanning electron microscope operated at 30 kV.



**Fig. S1** (a) Low-angle XRD patterns of A-C-50 and A-C-80, (b) TEM image of A-C-80.



**Fig. S2** FT-IR spectra of the crystal-like microporous hybrid solid A-C-20 and aminopropyl triethoxysilane functionalized Si-MIL-101(aliphatic  $\text{-CH}_2\text{-}$  asymmetric ( $2930\text{ cm}^{-1}$ ) and symmetric ( $2865\text{ cm}^{-1}$ ) stretch, carboxylate asymmetric stretch ( $1628\text{ cm}^{-1}$ ), aromatic  $\text{C}=\text{C}$  stretch ( $1559$  and  $1507\text{ cm}^{-1}$ ), rocking  $\text{Si-O-CH}_3$  ( $1194\text{ cm}^{-1}$ ),  $\text{Si-O-C}$  asymmetric stretch ( $1093\text{ cm}^{-1}$ ) and rocking  $\text{Si-CH}_2$  ( $741\text{ cm}^{-1}$ )).

**Table S1** EDX Analysis of A-C-20.

C	O	Si	Cr
32.91	17.70	20.41	28.98
31.62	22.13	18.51	27.74
17.82	26.16	23.33	32.69
33.66	20.65	18.53	27.16



## 9 Literatur

- 1 S. T. Meek, J. A. Greathouse, M. D. Allendorf, *Adv. Mater.* **2011**, *23*, 249.
- 2 G. Férey, *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37*, 191.
- 3 N. R. Champness, *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 10311.
- 4 H. Li, M. Eddaoudi, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, *Nature* **1999**, *402*, 276.
- 5 *Chem. Soc. Rev.* Themenheft zu MOFs **2009**, 1201.
- 6 S. Bauer, N. Stock, *Chem. Unserer Zeit* **2008**, *42*, 12.
- 7 A. Sonnauer, F. Hoffmann, M. Fröba, L. Kienle, V. Duppel, M. Thommes, C. Serre, G. Férey, N. Stock, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 3791.
- 8 O. Yaghi, M. O'Keeffe, N. W. Ockwig, H. K. Chae, M. Eddaoudi, J. Kim, *Nature* **2003**, *423*, 705.
- 9 G. Férey, C. Mellot-Draznieks, C. Serre, F. Millange, *Acc. Chem. Res.* **2005**, *38*, 217.
- 10 H. Furukawa, N. Ko, Y. B. Go, N. Aratani, S. B. Choi, E. Choi, A. Ö. Yazaydin, R. Q. Snurr, M. O'Keeffe, J. Kim, O. M. Yaghi, *Nature* **2010**, *329*, 424.
- 11 R. Heck, J. Bacsá, J. E. Warren, M. J. Rosseinsky, D. Bradshaw, *CrystEngComm.* **2008**, *10*, 1687.
- 12 R. E. Morris, P. S. Wheatley, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 4966.
- 13 M. Latroche, S. Surblé, C. Serre, C. Mellot-Draznieks, P. Llewellyn, J.-H. Lee, J.-S. Chang, S. H. Jung, G. Férey, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 8227.
- 14 M. P. Suh, H. J. Park, T. K. Prasad, D.-W. Lin, *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 782.
- 15 Q. Yang, C. Zhong, J.-F. Chen, *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 1562.
- 16 G. Férey, C. Serre, T. Devic, G. Maurin, H. Jobic, P. L. Llewellyn, G. D. Weireld, A. Vimont, M. Daturi, J.-S. Chang, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 550-562.
- 17 F. Vermoortele, M. Maes, P. Z. Moghadam, M. J. Lennox, F. Ragon, M. Boulhout, S. Biswas, K. G. M. Laurier, I. Beurroies, R. Denoyel, M. Roeflaers, N. Stock, T. Dören, C. Serre, D. De Vos, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 18526.
- 18 P. Horcajada, T. Chalati, C. Serre, B. Gillet, C. Sebrie, T. Baati, J. Eubank, D. Heurtaux, P. Clayette, C. Kreuz, J. S. Chang, Y. K. Hwang, V. Marsaud, P. N. Bories, L. Cynober, S. Gil, G. Férey, P. Couvreur, P. Gref, *Nat. Mater.* **2010**, *9*, 172.
- 19 A. C. McKinlay, R. E. Morris, P. Horcajada, G. Férey, R. Gref, P. Couvreur, C. Serre, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 6260.
- 20 J. An, S. J. Geib, N. L. Rosi, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 8376.
- 21 D. Farrusseng, S. Aguado, C. Pinel, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 7502.
- 22 F. Vermoortele, R. Ameloot, A. Vimont, C. Serre, D. De Vos, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 1521.
- 23 O. V. Zalomaeva, K. A. Kovalenko, Y. A. Chesalov, M. S. Mel'gunov, V. I. Zaikovskii, V. V. Kaichev, A. B. Sorokin, O. A. Kholdeeva, V. P. Fedin, *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 1441.
- 24 G. Akiyama, R. Matsuda, H. Sato, M. Takata, S. Kitagawa, *Adv. Mater.* **2011**, *23*, 3294.
- 25 G. Lu, J. T. Hupp, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 7832.
- 26 K. S. Min, M. P. Suh, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 6834.
- 27 Y. Meng, G.-H. Wang, S. Bernt, N. Stock, A.-H. Lu, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 10479.
- 28 B. Liu, H. Shioyama, T. Akita, Q. Xu, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 5390.
- 29 R. Pardo, M. Zayat, D. Levy, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 672.
- 30 S. Yang, X. Lin, A. J. Blake, G. Walker, P. Hubberstey, N. Champness, M. Schröder, *Nature Chem.* **2009**, *1*, 487.
- 31 S. Shimomura, R. Matsuda, T. Tsujino, T. Kawamura, S. Kitagawa, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 16416.
- 32 S. Bernt, M. Feyand, A. Modrow, J. Wack, J. Senker, N. Stock, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2011**, 5378.
- 33 A. Modrow, D. Zargarani, R. Herges, N. Stock, *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 4217.
- 34 J. Park, D. Yuan, K. T. Pham, J.-R. Li, A. Yakovenko, H.-C. Zhou, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 99.
- 35 T. Ahnfeldt, D. Gunzelmann, T. Loiseau, D. Hirsemann, J. Senker, G. Férey, N. Stock, *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 3057.

- 36 H. Deng, C. J. Doonan, H. Furukawa, R. B. Ferreira, J. Towne, C. B. Knobler, B. Wang, O. M. Yaghi, *Science* **2010**, *327*, 846.
- 37 T. Devic, P. Horcajada, C. Serre, F. Salles, G. Maurin, B. Moulin, D. Heurtaux, G. Clet, A. Vimont, J.-M. Grenèche, B. Le Ouay, F. Moreau, E. Magnier, Y. Filinchuk, J. Marrot, J.-C. Lavalley, M. Daturi, G. Férey, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 1127.
- 38 S. M. Cohen, *Chem. Sci.* **2010**, *1*, 32.
- 39 K. K. Tanabe, S. M. Cohen, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 498.
- 40 Y. K. Hwang, D.-Y. Hong, J.-S. Chang, S. H. Jhung, Y.-K. Seo, J. Kim, A. Vimont, M. Daturi, C. Serre, G. Férey, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *120*, 4212.
- 41 S. Bernt, V. Guillerme, C. Serre, N. Stock, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 2838.
- 42 M. G. Goesten, J. Juan-Alcañez, E. V. Ramos-Fernandez, K. B. Sai Sankar Gupta, E. Stravitski, H. van Bekkum, J. Gascon, F. Kapteijn, *J. Catal.* **2011**, *281*, 177.
- 43 S. J. Garibay, Z. Wang, K. K. Tanabe, S. M. Cohen, *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 7341.
- 44 S. M. Cohen, *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 970.
- 45 Z. Wang, K. K. Tanabe, S. M. Cohen, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 212.
- 46 D. N. Dybtsev, M. P. Yutkin, D. G. Samsonenko, V. P. Fedin, A. L. Nuzhdin, A. A. Bezrukov, K. P. Bryliakov, E. P. Talsi, R. V. Belosludov, H. Mizuseki, Y. Kawazoe, O. S. Subbotin, V. R. Belosludov, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 10348.
- 47 M. Banerjee, S. Das, M. Yoon, H. J. Choi, M. H. Hyun, S. M. Park, G. Seo, K. Kim, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 7524.
- 48 J. Canivet, S. Aguado, G. Bergeret, D. Farrusseng, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 11650.
- 49 A. L. Nuzhdin, D. N. Dybtsev, K. P. Bryliakov, E. P. Talsi, V. P. Fedin, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 12958.
- 50 G. Nickerl, A. Henschel, R. Grunker, K. Gedrich, S. Kaskel, *Chem. Ing. Tech.* **2011**, *83*, 90.
- 51 S.-M. Xie, Z.-J. Zhang, Z.-Y. Wang, L.-M. Yuan, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 11892.
- 52 K. Suh, M. P. Yutkin, D. N. Dybtsev, V. P. Fedin, K. Kim, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 513.
- 53 L. Smart, E. Moore, *Einführung in die Festkörperchemie*, 1. Aufl., Vieweg, Braunschweig/Wiesbaden, **1997**, 115-118.
- 54 A. Rabenau, *Angew. Chem.* **1985**, *97*, 1017.
- 55 W. Sheldrick, M. Wachhold, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 214.
- 56 N. Stock, *Micropor. Mesopor. Mat.* **2010**, *129*, 287.
- 57 N. Stock, *Chem. Ing. Tech.* **2010**, *82*, 1039.
- 58 A. Sonnauer, F. Hoffmann, M. Fröba, L. Kienle, V. Duppel, M. Thommes, C. Serre, G. Férey, N. Stock, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 3849.
- 59 N. Stock, S. Biswas, *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 933.
- 60 G. A. Tompsett, W. C. Conner, K. S. Yngvesson, *ChemPhysChem* **2006**, *7*, 296.
- 61 E. Haque, N. A. Khan, J. H. Park, S. H. Jung, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 1046.
- 62 S. H. Jhung, J.-S. Chang, J. S. Hwang, S.-E. Park, *Micropor. Mesopor. Mat.* **2003**, *64*, 33.
- 63 S. H. Jhung, T. Jin, Y. H. Kim, J.-S. Chang, *Micropor. Mesopor. Mat.* **2008**, *109*, 58.
- 64 S. H. Jhung, J.-H. Lee, J. W. Yoon, C. Serre, G. Férey, J.-S. Chang, *Adv. Mater.* **2007**, *19*, 121.
- 65 P. M. Slangen, J. C. Jansen, H. van Bekkum, *Micropor. Mesopor. Mat.* **1997**, *9*, 259.
- 66 W.-J. Son, J. Kim, W.-S. Ahn, *Chem. Commun.* **2008**, 6336.
- 67 D.-W. Jung, D.-A. Yang, J. Kim, J. Kim, W.-S. Ahn, *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 2883.
- 68 Z.-Q. Li, L.-G. Qiu, T. Xu, Y. Wu, W. Wang, Z.-Y. Wu, X. Jiang, *Materials Letters* **2009**, *63*, 78.
- 69 S. M. Cohen, *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 970.
- 70 H. Friebolin, *Ein- und zweidimensionale NMR-Spektroskopie*, 1. Aufl, VCH, Weinheim, **1988**.
- 71 H. Gottlieb, V. Kotlyar, A. Nudelman, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 7512-7515.
- 72 B. C. Mayo, *Chem. Soc. Rev.* **1973**, *2*, 49.
- 73 H. L. Goering, J. N. Eikenberry, G. S. Koermer, C. J. Lattimer, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 1493.

- 74 L. Smart, E. Moore, *Einführung in die Festkörperchemie*, 1. Aufl., Vieweg, Braunschweig/Wiesbaden, **1997**, 115-118.
- 75 A. R. West, *Grundlagen der Festkörperchemie*, 1. Aufl., VCH, Weinheim, **1992**.
- 76 W. Xu, Y. Liao, D. K. Akins, *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 11127.
- 77 N. Stock, S. Biswas, *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 933.
- 78 P. Horcajada, F. Salles, S. Wuttke, T. Devic, D. Heurtaux, G. Maurin, A. Vimont, M. Daturi, O. David, E. Magnier, N. Stock, Y. Filinchuk, D. Popov, C. Riekel, G. Férey, C. Serre, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 17839.
- 79 R. K. Deshpande, J. L. Minnaar, S. G. Telfer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 4598.
- 80 C. Volkringer, S. M. Cohen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 4644.
- 81 K. L. Mulfort, O. K. Farha, C. L. Stern, A. A. Sarjeant, J. T. Hupp, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 3866.
- 82 M. Kim, J. F. Cahill, Y. Su, K. A. Prather, S. M. Cohen, *Chem. Sci.* **2012**, *3*, 126.
- 83 B. Malvi, B. R. Sarkar, D. Pati, R. Mathew, T. G. Ajithkumar, S. S. Gupta, *J. Mater. Chem.* **2009**, *19*, 1409.
- 84 Y. Goto, H. Sato, S. Shinkai, K. Sada, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 14354.
- 85 T. Gadzwika, G. Lu, C. L. Stern, S. R. Wilson, J. T. Hupp, S. T. Nguyen, *Chem. Commun.* **2008**, 5493.
- 86 D. Kunz, *Chem. Unserer Zeit* **2009**, *43*, 224.
- 87 J. E. Moses, A. D. Moorhouse, *Chem. Soc. Rev.* **2007**, *36*, 1249.
- 88 R. K. Iha, K. L. Wooley, A. M. Nyström, D. J. Burke, M. J. Kade, C. J. Hawker, *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 5620.
- 89 D. Zhao, J. Feng, Q. Huo, N. Melosh, G. H. Fredrickson, B. F. Chmelka, G. D. Stucky, *Science* **1998**, *279*, 548.
- 90 B. Malvi, B. R. Sarkar, D. Pati, R. Mathew, T. G. Ajithkumar, S. S. Gupta, *J. Mater. Chem.* **2009**, *19*, 1409.
- 91 T. Gadzwika, G. Lu, C. L. Stern, S. R. Wilson, J. T. Hupp, S. T. Nguyen, *Chem. Commun.* **2008**, 5493.
- 92 A. D. Burrows, C. G. Frost, M. F. Mahon, C. Richardson, *Chem. Commun.* **2009**, 4218.
- 93 C. A. Allen, S. M. Cohen, *J. Mater. Chem.* **2012**, DOI: 10.1039/C2JM15183A.
- 94 K. K. Tanabe, C. A. Allen, S. M. Cohen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 9730.
- 95 C. R. Crecca, A. E. Roitberg, *J. Phys. Chem. A* **2006**, *110*, 8188.
- 96 J. Griffiths, *Chem. Soc. Rev.* **1972**, *1*, 481.
- 97 G. C. Hampson, J. M. Robertson, *J. Chem. Soc.* **1941**, 409.
- 98 A. A. Beharry, O. Sadoyski, G. A. Woolley, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 19684.
- 99 J. Henzl, M. Mehlhorn, H. Gawronski, K.-H. Rieder, K. Morgenstern, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 603.
- 100 J. Otsuki, K. Suwa, K. Narutaki, C. Sinha, I. Yoshikawa, K. Araki, *J. Phys. Chem. A* **2005**, *109*, 8064.
- 101 J. Otsuki, K. Suwa, K. K. Sarker, C. Sinha, *J. Phys. Chem. A* **2007**, *111*, 1403.
- 102 Y.-Q. Tian, C.-X. Cai, Y. Ji, X.-Z. You, S.-M. Peng, G.-H. Lee, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 1384.
- 103 X.-C. Huang, Y.-Y. Lin, J.-P. Zhang, X.-M. Chen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 1557.
- 104 B. Wang, P. Côté, H. Furukawa, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, *Nature* **2008**, *453*, 207.
- 105 R. Banerjee, A. Phan, B. Wang, C. Knobler, H. Furukawa, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, *Science* **2008**, *319*, 939.
- 106 T. Wu, X. Bu, J. Zhang, P. Feng, *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 7377.
- 107 K. S. Park, Z. Ni, A. P. Côté, J. Y. Choi, R. Huang, F. J. Uribe-Romo, H. K. Chae, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2006**, *103*, 10186.
- 108 R. Banerjee, H. Furukawa, D. Britt, C. Knobler, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 3875.
- 109 A. Phan, C. J. Doonan, F. J. Uribe-Romo, C. B. Knobler, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, *Acc. Chem. Res.* **2010**, *43*, 58.
- 110 W. Morris, C. J. Doonan, H. Furukawa, R. Banerjee, O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 12626.

- 111 K. Li, D. H. Olson, J. Seidel, T. J. Emge, H. Gong, H. Zeng, J. Li, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 10368.
- 112 H. Wu, W. Zhou, T. Yildirim, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 5314.
- 113 J. Cravillon, S. Münzer, S.-J. Lohmeier, A. Feldhoff, K. Huber, M. Wiebcke, *Chem. Mater.* **2009**, *21*, 1410.
- 114 E. Parnham, R. E. Morris, *Acc. Chem. Res.* **2007**, *40*, 1005.
- 115 Q. Shi, Z. Chen, Z. Song, J. Li, J. Dong, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 672.
- 116 T. M. Reineke, M. Eddaoudi, D. Moler, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 4843.
- 117 Z.-F. Chen, R.-G. Xiong, B. Abrahams, X.-Z. You, C.-M. Che, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2001**, *17*, 2453.
- 118 V. Zeleňák, Z. Vargová, M. Al máši, A. Zeleňáková, J. Kuchár, *Micropor. Mesopor. Mat.* **2010**, *129*, 354.
- 119 N. Yanai, T. Uemura, M. Inoue, R. Matsuda, T. Fukushima, M. Tsujimoto, S. Isoda, S. Kitagawa, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 4501.
- 120 S. Kitagawa, R. Kitaura, S.-I. Norom, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 2334.
- 121 T. Devic, P. Horcajada, C. Serre, F. Salles, G. Maurin, B. Moulin, D. Heurtaux, G. Clet, A. Vimont, J.-M. Grenèche, B. Le Ouay, F. Moreau, E. Magnier, Y. Filinchuk, J. Marrot, J.-C. Lavalley, M. Daturi, G. Férey, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 1127.
- 122 T. Ahnfeldt, N. Guillou, D. Gunzelmann, I. Margiolaki, T. Loiseau, G. Férey, J. Senker, N. Stock, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 5163.
- 123 M. Kandiah, S. Usseglio, S. Svelle, U. Olsbye, K. P. Lillerud, M. Tilset, *J. Mater. Chem.* **2010**, *20*, 9848.
- 124 C. Chen, C. A. Allen, S. M. Cohen, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 10534.
- 125 E. Dugan, Z. Wang, M. Okamura, A. Medina, S. M. Cohen, *Chem. Commun.* **2008**, 3366.
- 126 M. Savonnet, D. Bazer-Bachi, N. Bats, J. Perez-Pellitero, E. Jeanneau, C. Lecocq, C. Pinel, D. Farrusseng, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 4518.
- 127 L. Ma, C.-D. Wu, M. M. Wanderley, W. Lin, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 8244.
- 128 C. A. Bauer, T. V. Timofeeva, T. B. Settersten, B. D. Patterson, V. H. Liu, B. A. Simmons, M. D. Allendorf, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 7136.
- 129 S. C. Jones, C. A. Bauer, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 12516.
- 130 M. Kim, S. M. Cohen, *Cryst. Eng. Commun.* **2012**, DOI: 10.1039/c2ce06491j.
- 131 M. Kim, J. F. Cahill, K. A. Prather, S. M. Cohen, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 7629.
- 132 M. Kim, J. A. Boissonnault, P. V. Dau, S. M. Cohen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 12193.
- 133 G. Férey, C. Mellot-Draznieks, C. Serre, F. Millange, J. Dutour, S. Surblé, I. Margiolaki, *Science* **2005**, *309*, 2040.
- 134 G. Akiyama, R. Matsuda, H. Sato, M. Takata, S. Kitagawa, *Micropor. Mesopor. Mater.* **2012**, DOI: 10.1016/j.micromeso.2012.01.015.
- 135 J. Rouquerol, P. Llewellyn, F. Rouquerol, *Studies in Surface Science and Catalysis* **2007**, *160*, 49.
- 136 J. Moellmer, E. B. Celer, R. Luebke, A. J. Cairns, R. Staudt, M. Eddaoudi, M. Thommes, *Micropor. Mesopor. Mater.* **2010**, *129*, 345.
- 137 G. Socrates, *Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies*, 3. Aufl., Wiley.
- 138 R. B. Getman, Y.-S. Bae, C. E. Wilmer, R. Q. Snurr, *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 703.
- 139 H. Furukawa, O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 8875.
- 140 I. Senkovska, S. Kaskel, *Micropor. Mesopor. Mat.* **2008**, *112*, 108.
- 141 D. N. Dybtsev, H. Chun, S. H. Yoon, D. Kim, K. Kim, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 32.
- 142 B. Arstad, H. Fjellvåg, K. O. Kongshaug, O. Swang, R. Blom, *Adsorption* **2008**, *14*, 755.
- 143 S. R. Miller, G. M. Pearce, P. A. Wright, F. Bonino, S. Chavan, S. Bordiga, I. Margiolaki, N. Guillou, G. Férey, S. Bourrelly, P. L. Llewellyn, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 15967.
- 144 Z. Bao, K. Yu, Q. Ren, X. Lu, S. J. Deng, *J. Colloid Interface Sci.* **2011**, *353*, 549.
- 145 K. Sumida, D. L. Rogow, J. A. Mason, T. M. McDonald, E. D. Bloch, Z. R. Herm, T.-H. Bae, J. R. Long, *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 724.

- 146 Y.-K. Seo, J. W. Yoon, J. S. Lee, Y. K. Hwang, C.-H. Jun, J.-S. Chang, S. Wuttke, P. Bazin, A. Vimont, M. Daturi, S. Bourrelly, P. L. Llewellyn, P. Horcajada, C. Serre, G. Férey, *Adv. Mater.* **2012**, *24*, 806.
- 147 D. Britt, C. Lee, F. J. Uribe-Romo, H. Furukawa, O. M. Yaghi, *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 6387.
- 148 M. Servalli, M. Ranocchiari, J. A. Van Bokhoven, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 1904.
- 149 E. Dugan, Z. Wang, M. Okamura, A. Medina, S. M. Cohen, *Chem. Commun.* **2008**, 3366.
- 150 M. Meilikhov, K. Yusenko, R. A. Fischer, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 9644.
- 151 D.-Y. Hong, Y. K. Hwang, C. Serre, G. Férey, J.-S. Chang, *Adv. Funct. Mater.* **2009**, *19*, 1537.
- 152 J. L. Schlenker, F. G. Dywer, E. E. Jenkins, W. J. Rohrbaugh, G. T. Kokotailo, *Nature* **1981**, *294*, 340.
- 153 L. Spiccia, W. Marty, *Inorg. Chem.* **1986**, *25*, 266.
- 154 Z.-Y. Gu, X.-P. Yan, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 1477.
- 155 C.-X. Yang, Y.-J. Chen, H.-F. Wang, X.-P. Yan, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 11734.
- 156 Y. Huang, Z. Lin, R. Cao, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 12706.
- 157 J. Hermannsdörfer, R. Kempe, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 8071.
- 158 Y. Pan, B. Yuan, Y. Li, D. He, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 2280.
- 159 E. Kockrick, T. Lescouet, E. V. Kudrik, A. B. Sorokin, D. Farrusseng, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 1562.
- 160 O. V. Zalomaeva, K. A. Kovalenko, Y. A. Chesalov, M. S. Mel'gunov, V. I. Zaikovskii, V. V. Kaichev, A. B. Sorokin, O. A. Kholdeeva, V. P. Fedin, *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 1441.
- 161 F. Schüth, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 3604.
- 162 F. Schüth, *Handbook of Porous Solids*, 3. Auflage, Wiley-VCH, Weinheim, **2002**.
- 163 S. Polarz, M. Antonietti, *Chem. Commun.* **2002**, 2593.
- 164 H. Yang, D. Zhao, *J. Mater. Chem.* **2005**, *15*, 1217.
- 165 R. Ryoo, S. H. Joo, S. Jun, *J. Phys. Chem. B* **1999**, *103*, 7743.
- 166 A.-H. Lu, F. Schüth, *Adv. Mater.* **2006**, *18*, 1793.
- 167 D. Zhao, Q. Huo, J. Feng, B. F. Chmelka, G. D. Stucky, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 6024.
- 168 S. H. Joo, S. J. Choi, I. Oh, J. Kwak, Z. Liu, O. Terasaki, R. Ryoo, *Nature* **2001**, *412*, 169.
- 169 A.-H. Lu, W. Schmidt, A. Taguchi, B. Spliethoff, B. Tesche, F. Schüth, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 3489.
- 170 J.-H. Smått, B. Spliethoff, J. B. Rosenholm, M. Lindén, *Chem. Commun.* **2004**, 2188.
- 171 B.-H. Han, W. Zhou, A. Sayari, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 3444.
- 172 J.-S. Yu, S. Kang, S. B. Yoon, G. Chai, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 9382.
- 173 Y.-S. Hu, P. Adelheim, B. M. Smarsly, S. Hore, M. Antonietti, J. Maier, *Adv. Funct. Mater.* **2007**, *17*, 1873.
- 174 B. Liu, H. Shioyama, T. Akita, Q. Xu, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 5390.
- 175 D. Yuan, J. Chen, S. Tan, N. Xia, Y. Liu, *Electrochem. Commun.* **2009**, *11*, 1191.
- 176 L. Radhakrishnan, J. Reboul, S. Furukawa, P. Srinivasu, S. Kitagawa, Y. Yamauchi, *Chem. Mater.* **2011**, *23*, 1225.
- 177 M. Hu, J. Reboul, S. Furukawa, N. K. Torad, Q. Ji, P. Srinivasu, K. Ariga, S. Kitagawa, Y. Yamauchi, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 1864.
- 178 H.-L. Jiang, B. Liu, Y.-Q. Lan, K. Kuratani, T. Akita, H. Shioyama, F. Zong, Q. Xu, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 11854.
- 179 W. Lin, *J. Solid State Chem.* **2005**, *178*, 2486.
- 180 Y. Liu, W. Xuan, Y. Cui, *Adv. Mater.* **2010**, *22*, 4112.
- 181 A. Hu, H. L. Ngo, W. Lin, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 11490.
- 182 J. Zhang, R. Liu, P. Feng, X. Bu, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 8388.
- 183 T. J. Ward, K. D. Ward, *Anal. Chem.* **2012**, *84*, 626.
- 184 T. J. Ward, *Anal. Chem.* **2006**, *78*, 3947.
- 185 M. Padmanaban, P. Müller, C. Lieder, K. Gedrich, R. Grönker, V. Bon, I. Senkovska, S. Baumgärtner, S. Opelt, S. Paasch, E. Brunner, F. Glorius, E. Klemm, S. Kaskel, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 12089.
- 186 X. Bao, L. J. Broadbelt, R. Q. Snurr, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2010**, *12*, 6466.

- 187 P. Pitchen, E. Duñach, M. N. Deshmukh, H. B. Kagan, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 8188.  
188 H. M. R. Hoffmann, E. D. Hughes, *J. Chem. Soc.* **1964**, 1244.  
189 K. B. Wiberg, Y. Wang, P. H. Vaccaro, J. R. Cheeseman, M. R. Luderer, *J. Phys. Chem. A* **2005**, *109*, 3405.

## **Eidesstattliche Erklärung**

Hiermit versichere ich an Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig – abgesehen durch die fachliche Beratung meines Doktorvaters – und nur unter Anwendung der angegebenen Hilfsmittel angefertigt habe. Die Dissertation wird ausschließlich an dieser Stelle zur Promotion vorgelegt. Zusätzlich erkläre ich, dass ich weder an der CAU Kiel, noch an einer anderen Hochschule, einen Promotionsversuch unternommen habe. Des Weiteren versichere ich, dass die Ergebnisse dieser Arbeit, abgesehen von drei klar deklarierten Teilen, nicht an anderer Stelle veröffentlicht wurden.

Stephan Bernt, Mai 2012.





# Curriculum Vitae

## Stephan Bernt

Geburtsdatum: 01. Januar 1982

Geburtsort: Preetz

Familienstand: ledig

Staatsangehörigkeit: deutsch



## Wissenschaftlicher Werdegang

06.2008- 05.2012	Promotion im Arbeitskreis von Prof. Dr. N. Stock am Institut für Anorganische Chemie, Christian-Albrechts-Universität zu Kiel. <i>„Funktionalisierung und Modifizierung anorganisch-organischer Hybridverbindungen auf Basis von ZIF-8 und Cr-MIL-101“</i>
Sept. 2003 – Juni 2008	Diplom Chemiestudium am Institut für Anorganische Chemie, Christian-Albrechts-Universität zu Kiel. <i>„Synthese und Charakterisierung von Kern-Schale-Partikeln auf Basis von MIL-101“</i>
1994-2002	Toni-Jensen integrierte Gesamtschule, Abschluss: Abitur